أسس كيمياء الكم والطيوف

تأليف

الدكتور عصام عزت جانو

دكتوراه دولة في الكيمياء الفيزيائية

أستاذ الكيمياء اللاعضوية ووكيل جامعة تشرين للشؤون العلمية

ومدير بحوث في هيئة الطاقة الذرية سابقاً

الدار المتحدة

للطباعة والنشر

أسس

كيمياء الكمّ والطّيوف

تأليف

الدكتور عصام عزّت جانو

دكتوراه دولة في الكيمياء الفيزيائية

أستاذ الكيمياء الكوانتية ووكيل جامعة تشرين للشؤون العلمية

ومدير بحوث في هيئة الطاقة الذرية سابقاً

الطبعة الأولى

١٩٩٣

إهداء إلى الطلاب والعلميين العرب

يجمع هذا الكتاب بين دفتيه خلاصة جهد مكثف بذلته خلال عدة سنوات من العمل الجاد، وهو مبني على المحاضرات التي ألقيتها على طلابي في بعض الجامعات العربية في مواضيع كيمياء الكم (الكيمياء الكوانتية) وأساسيات علم الطيوف. وكانت هذه المحاضرات مطبوعة في أمليات توزع على الطلاب، وأنني أقوم الآن بطباعة هذا الكتاب بناء على رغبة الكثيرين من طلابي وزملائي الذين قرأوا الأمليات المطبوعة، وطلبوا مني طبع الكتاب وتوسيع دائرة نشره لتعم الفائدة منه.

لقد قمت بإدخال تحسينات وإضافات هامة على الأمليات التي كانت مطبوعة، وأنا أقدم هذا الكتاب الآن إلى طلاب الجامعات العربية والعلميين المهتمين بكيمياء الكم الذين يتوقون للقراءة باللغة العربية.

يسدّ هذا الكتاب في الواقع فراغاً هاماً في المكتبة العربية، وهو - على حدّ علمي - الكتاب الأول من مستواه في مجال كيمياء الكم باللغة العربية. هناك بعض الكتب الأخرى القليلة في هذا الموضوع، لكن يغلب عليها التبسيط أو الاختصار لدرجة أنه لايمكن الاكتفاء بها لبناء قاعدة علمية متينة تساعد على قراءة الكتب الأكثر تخصصاً أو المجلات العلمية التي تنشر نتائج البحوث الجديدة، لهذا حرصت على أن يكون هذا الكتاب تلك القاعدة التي تمهد الطريق للولوج في مواضيع متخصصة تقوم على أساس كيمياء الكم.

أرجو أن يكون هذا الكتاب مساهمة حقيقية جادة ضمن إطار الجهود التي تبذل الآن من أجل اغناء المكتبة العربية العلمية ورفع مستوها، كما أنني أرجو صادقاً أن أكون قد قمت بواجب من واجباتي نحو وطني الكبير الوطن العربي، والله الموفق.

الدكتور عصام عزت جانو

بســـــــــــــــم الله الرحمن الرحيم

مقدمة :

تهتم كيمياء الكم بدراسة بُنى الذرات والجزيئات وعلاقتها بالخصائص الكيميائية وما ينشأ عنها من ظواهر عديدة، مثل تشكل الروابط، وتشكل المركبات المختلفة وحصول التفاعلات الكيميائية، كما تهتم كيمياء الكم بدراسة العلاقة بين طاقة الجزيء وبنيته، وتحديد الشروط التي يتم فيها تغير هذه الطاقة سواء عن طريق التفاعلات الكيميائية التي هي في حقيقة الأمر تغيرات بنيوية، أو عن طريق التفاعل بين الجزيئات من جهة وبين الحقول الكهرطيسية الخارجية، كالضوء، والحقول الكهربائية أو المغناطيسية والأمواج الميكروية من جهة أخرى.

يتطلب فهم هذه الظواهر التخلي عن بعض المفاهيم السائدة في الفيزياء الكلاسيكية واعتماد بعض المفاهيم والمبادئ التي لم تكن مألوفة قبل مطلع القرن العشرين، لهذا تقوم كيمياء الكم على أساس من ميكانيك الكم الذي يختلف عن الميكانيك الكلاسيكي (أو النيوتني) في أمور أساسية نوجز بعضها فيما يلي:

إننا نستطيع، من وجهة النظر الكلاسيكية ، أن نراقب الحوادث الفيزيائية والكيميائية ونقيسها دون الاخلال بسيرها، أي أننا نسلم هنا باستقلالية الحوادث عن المراقب الذي يقوم برصدها وعن أجهزة القياس التي يستخدمها في عمليات القياس. نستطيع مثلاً أن نراقب حركة الجسم الساقط سقوطاً حراً وأن نقيس سرعته وتسارعه دون أن نغير من حركته. إلاّ أن الأمر يختلف عن هذا تماماً في

مجال الحوادث الذرية لأن نتائج القياس هنا تتعلق بأسلوب القياس والشروط التي جرى فيها وبنوع الأجهزة التي استخدمت فيه. إن أي عملية قياس على مستوى الظواهر الذرية تتدخل في مجرى الظاهرة. سبب ذلك هو أن الكشف عن الظاهرة الذرية وقياسها يتطلبان حصول تفاعل بين الجسيمات الذرية وبين وسيلة القياس. تتعلق نتيجة هذا التفاعل (أي نتيجة القياس) بالشروط الفيزيائية السائدة أثناء القياس. عندما نحاول مثلاً أن نقيس سرعة جسيم كالالكترون ونحدد موضعه في لحظة ما من الزمن، علينا أن نسلط عليه حزمة من الضوء، لأننا لانرى (من حيث المبدأ) الجسيم إلا إذا انعكس الضوء عليه. إلاّ أن تسليط حزمة من الضوء على جسيم يؤدي إلى اصطدام فوتون ضوئي به وهذا يؤدي إلى تغيير سرعة الجسيم وإزاحته عن موضعه لحظة الاصطدام. يؤدي التحليل الدقيق لعملية القياس هنا، كما بيّن ذلك هيزنبورغ، إلى أنه لايمكن تحديد موضع الجسيم بدقة دون الإخلال بسرعته، كما لايمكن تحديد سرعته دون إزاحته عن موضعه لحظة القياس. تعرف هذه النتيجة بمبدأ الارتياب أو اللاحتمية وسنعود إلى الكلام عنه فيما بعد.

لعل أهم مثال على العلاقة بين نتائج القياس وبين الشروط السائدة أثناء القياس هي أن بعض التجارب على الضوء تظهر فيها الطبيعة الموجية للضوء فقط، وبعض التجارب الأخرى تظهر فيها الطبيعة الجسيمية، ولايمكن أن تظهر الطبيعتان بآن واحد في تجربة واحدة. فتجارب التداخل والانعراج تظهر فيها طبيعة الضوء الموجية وهي تسمح بقياس طول موجة الضوء، بينما الفعل الكهرضوئي وفعل كومتون مثلاً يُبرزان الطبيعة الجسيمية للضوء ويسمحان بقياس طاقة الفوتون وكمية حركته (وهاتان خاصتان جسيميتان). هناك علاقة بين المقادير الموجية كطول الموجة، والمقادير الجسيمية الخاصة بالضوء. نذكر هنا أيضاً أن الجسيمات المادية

تسلك أيضاً سلوك الأمواج. وسنعود إلى الكلام عن هذا الموضوع فيما بعد.

من الأمور الأخرى التي تميز ميكانيك الكم عن الميكانيك الكلاسيكي، هي أنه يمكن من وجهة النظر الكلاسيكية، قياس عدة مقادير خاصة بالجسيم في آن واحد بينما نجد في عالم الذرات والجسيمات أن هذا الأمر غير ممكن دائماً. إذ يمكن قياس بعض المقادير في آن واحد ولا يمكن قياس أو معرفة قيمة بعضها الآخر. مثلاً يمكن قياس العزم الزاوي لجسيم يدور حول نقطة، ولكن لا يمكن معرفة جميع مركبات العزم الزاوي على محاور الإحداثيات الثلاثة بآن واحد.

لا يمكن إذن أن تُفهم الظواهر الذرية أو الجزيئية استناداً إلى الصور والمفاهيم الكلاسيكية، بل لابد لفهمها من وضع مبادئ جديدة واتباع نهج جديد في التفكير يقوم على أساس هذه المبادئ. تصاغ هذه المبادئ بشكل رياضي محدد، وتبنى عليها استنتاجات متنوعة بطرق رياضية أيضاً، وسنحاول قدر الإمكان إعطاء النتائج الرياضية معان فيزيائية ليسهل فهمها. سنجد أن خصائص الجسيمات والذرات والجزيئات تستنتج من توابع (دوال) رياضية تدعى توابع الموجة وهي حلول لمعادلة تفاضلية تأخذ أشكالاً مختلفة حسب طبيعة الجملة المدروسة وطبيعة الظروف الفيزيائية التي تخضع لها. تدعى هذه المعادلة: معالجة الموجة، كما تعرف باسم معادلة شرودنغر.

سنبدأ في هذا الكتاب بتقديم خلاصة عن الحركات الاهتزازية والأمواج، وذلك لأن الجسيمات لها طبيعة موجيّة وجسيمية بآن واحد، ولأن الدوال التي تعبّر عن حالات هذه الجسيمات وخصائصها هي دوال أو توابع موجية بشكل عام. سنبين من خلال دراسة الحركات الاهتزازية والأمواج المستقرة أن الانقطاع في قيم الطاقة إنما ينشأ عن الطبيعة الموجيّة وعن الشروط الحديّة التي يخضع لها النظام

المدروس. سنبين بعد ذلك كيف تصاغ المبادئ الأساسية في كيمياء الكم وكيف يمكن التوصل إلى معادلة الموجة التي تدعى معادلة شرودنغر. سندرس حركة جسيم في حفرة جهد (أو كمون) وسنستنتج بعض الخصائص الأساسية لدوال الموجة. كما سندرس، في فصل خاص، خصائص المجموعات الخطيّة والمؤثرات (Operators) الهامة في ميكانيك الكم، ولاسيما المؤثرات التي تقابل مقادير فيزيائية قابلة للقياس، وسنعرض لمفهوم المعادلات ذات القيم والدوال الخاصة، وسنبين كيف يمكن حساب قيم المقادير الفيزيائية باستخدام دوال الموجة. سندرس أيضاً الحركة الدورانية والعزم الزاوي بشيء من التفصيل، نظراً لما لهذه الحركة من أهمية في دراسة بنى الذرات، وننتقل بعد ذلك إلى دراسة ذرة الهيدروجين، وإيجاد حلول معادلة شرودنغر لهذه الذرة، واستنتاج أشكال المدارات الذرية وخصائصها، ومستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين. سندرس بعد ذلك الذرات متعددة الالكترونات ونعرض لمفاهيم أساسية مثل مفهوم التشكل الالكتروني (Configuration) ومفهوم الحدّ (Term) والتعدد (Multiplicity)، سنعطي أيضاً بعض التكاملات الأساسية اللازمة في إجراء الحسابات الكوانتية على الذرات الخفيفة، علماً بأن بعض هذه التكاملات ينشر لأول مرة في هذا الكتاب بشكل تحليلي (غير عددي).

ستتكلم بعد ذلك عن الجزيئات، وسنشرح طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية في حساب المدارات الجزيئية (LCAO - MO)، ونبحث في الروابط الكيميائية وأنواعها.

سنعرض من خلال دراستنا لمواضيع الكتاب لبعض النظريات الأساسية مثل

نظرية التحول (Variation Theorem)، ونظرية الاضطراب (Perturbation Theory).

سنتكلم أيضاً عن أهم الطرق التقريبية المستخدمة حالياً في حساب المدارات الجزيئية ودوال الموجة للجزيئات.

ومن الطبيعي في نهاية المطاف، أن ننوه عن الطرق الدقيقة في الحسابات الكوانتية مثل طرق (ab - initio) وطريقة تفاعل التشكلات (Configuration Interaction)، مع عرض بعض الاتجاهات الحديثة في إيجاد حلول معادلة شرودنغر وحساب الطاقة بشكل دقيق.

سننتقل بعد ذلك إلى دراسة المبادئ الأساسية في علم الطيوف وسندرس كيف تتأثر الجزيئات بحقل خارجي، وندرس امتصاص الجزيئات للضوء ونقارن النظرية مع القياسات التجريبية. وسنعرض لدراسة طيف الحركة الدورانية لجسم صلب، ولطيف الحركة الاهتزازية التوافقية، ونتكلم عن قواعد الانتقاء، مع بعض التطبيقات.

سنعرض أيضاً لدراسة طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR). وسننوه عن التقنيات الحديثة في دراسة بنى الجزيئات.

لقد بدأنا كل فصل من فصول الكتاب بتحديد الهدف من دراسته وذلك لكي نوجه انتباه القارئ إلى الأمور الأساسية التي عليه أن يُعنى بها أثناء دراسته لمحتوى الفصل، وقد أوردنا في نهاية الفصل مجموعة من الأسئلة تتعلق بالأهداف المحددة من دراسة الفصل. تساعد هذه الأسئلة القارئ على اختبار مدى فهمه للمعلومات الأساسية الواردة في الفصل. ثم هناك مجموعة من التمارين والمسائل ترمي إلى تدريب القارئ على استخدام المعلومات التي تعلمها.

ليس من الضروري أن يكون القارئ على مستوى عال من الرياضيات، ولكن يفترض أنه يعلم مبادئ الجبر الخطي وأنه درس أسس التحليل الرياضي مع المام بمبادئ التفاضل والتكامل.

لابد لي أخيراً أن أتطرق إلى موضوع المصطلحات العلمية. تختلف هذه المصطلحات من بلد عربي لآخر، لهذا وجدتني مضطراً في كثير من الأحيان إلى استخدام أكثر من مصطلح عربي واحد للمضمون الواحد، فقد استخدمت مثلاً كلمة (تابع) وكلمة (دالة) مقابل (Function). فالتابع والدالة يدلان على نفس المضمون في هذا الكتاب. وقد حرصت أيضاً على وضع المصطلح الأجنبي بين قوسين عندما يرد ذكر هذا المصطلح لأول مرة، وبذلك تكون معاني المصطلحات واضحة للقارئ.

أريد في هذه المناسبة أن أوضح مايلي، لقد ورد في معجم:

(Webester's New World) تعريف لكلمة: function كما يلي:

"a thing that depends on and varies with something else"

وهذا يعني: «الشيء الذي يعتمد على، ويتحول مع شيء آخر»

والاعتماد هنا يعني عدم الاستقلال أو التبعية، لذلك نرى أن كلمة (تابع) مقابل function هي أفضل من كلمة (دالة). لأن الدالة بالعربية تتعلق بفعل (دلّ) و(استدلّ)، ومنها (الاستدلال) و(الدلالة)، والدلالة تقابل بالإنكليزية Indication، وكلمة (دالة) تقابل indicator وليس function.

والله ولي التوفيق

الفصـــل الأول

الحركات الاهتزازية والأمواج

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- دراسة بعض خصائص الحركات الاهتزازية البسيطة، والأمواج الناتجة عنها.

٢- معرفة تمثيل الحركة الاهتزازية بتابع (دالة) دوري.

٣- معرفة معادلة الموجة التابعة للزمن ومعادلة الموجة غير التابعة للزمن، وحلولهما الخاصة في فضاء ذي بعد واحد، وفي فضاء ذي ثلاثة أبعاد.

٤- دراسة الأمواج المستقرة، وشروط حدوثها، ومعرفة ماهو المقصود بالأمواج الخاصة لجسم مهتز، وماهي المدروجات، ومعرفة سبب الانقطاع في الطاقة.

٥- دراسة مبدأ التركيب الخطي وماذا يعنيه من الناحية الفيزيائية.

٦- تكوين فكرة عن الأمواج الكهرطيسية.

لماذا ندرس الحركات الاهتزازية والأمواج؟

تهتم الكيمياء الكوانتية (كيمياء الكم)، كما ذكرنا في المقدمة، بدراسة بنى الذرات والجزيئات وعلاقة هذه البنى بالخصائص الكيميائية والفيزيائية. إن المكونات الأساسية للمادة، من وجهة النظر الكيميائية، هي النوى والالكترونات السالبة، ولهذه الجسيمات خصائص موجيّة وجسيمية، ويمكن حساب هذه الخصائص باستخدام توابع (دوال) دورية أو موجية يمكن الحصول عليها من حل معادلة رياضية تفاضلية تدعى معادلة الموجة، أو معادلة شرودنغر. لهذا تشكل دراسة الحركات الاهتزازية والموجية مدخلاً طبيعياً لفهم سلوك المادة وخصائصها

على مستوى الذرات والجزيئات وفهم ماتتضمنه توابع (دوال) الموجة ومعادلة الموجة من معان ومعلومات فيزيائية وكيميائية.

سنعرض فيما يلي لبعض خصائص الحركات الاهتزازية والموجيّة بشكل موجز وسنبين كيف يتم الانتقال من المفاهيم الكلاسيكية إلى المفاهيم الكوانتية.

الاهتزازات والأمواج:

أبسط الحركات الاهتزازية الحركة الجيبية البسيطة والتي تدعى الحركة التوافقية، وهي نمط من الحركة يتكرر بشكل مماثل لنفسه تماماً في فترات زمنية متساوية. يمكن توليد مثل هذه الحركة على حبل مشدود. فإذا أحدثنا هزة عرضية في نقطة من الحبل، نرى أن الحركة الاهتزازية الحاصلة تنتقل إلى سائر نقاط الحبل بسرعة معينة، بحيث تكرر كل نقطة من نقاط الحبل نفس حركة المنبع. تدعى الحركة الاهتزازية التي تنتشر على الحبل: الموجة.

إذا رمزنا إلى مطال الحركة الاهتزازية لنقطة ما من الحبل بـ ψ، أي بعد النقطة المهتزة عن مكان توازنها، نجد أن قيمة ψ تتغير مع الزمن t، في الحركة التوافقية البسيطة وفقاً للعلاقة التالية:

$$\psi = \psi_0 \sin \omega t \qquad (1)$$

حيث ω نبض الحركة أو التواتر (التردد) الدائري، وهو يرتبط بتواتر (تردد) الحركة ν بالعلاقة التالية:

$$\omega = 2 \pi \nu \qquad (2)$$

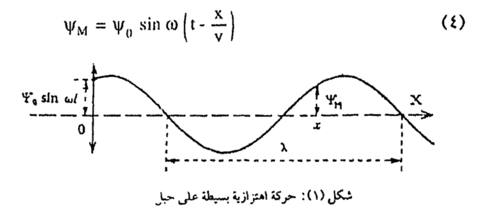
ψ_0 هي المطال الأعظمي للحركة ويدعى السعة. تدعى الفترة الزمنية لحدوث هزة كاملة للنقطة المهتزة الدور ويرمز له بـ T. يرتبط الدور T بالتواتر ν بالعلاقة:

$$T = \frac{1}{\nu} \qquad (٣)$$

(بيّن لماذا؟)

إذا كان الحبل طويلاً، وأحدثنا في النقطة O منه، (شكل ١)، حركة اهتزازية عرضية بسيطة فإن هذه الحركة تنتشر من O إلى سائر نقاط الحبل، بحيث تكرر كل نقطة من نقاطه نفس حركة النقطة O . إن حركة نقطة ما M مثلاً، في اللحظة t هي نفس حركة النقطة O التي كانت عليها في اللحظة $(t - \frac{x}{v})$ ، حيث x بعد M عن O و v سرعة انتقال الحركة الاهتزازية أو الموجة على الحبل. $\frac{x}{v}$ هي الفترة الزمنية اللازمة للحركة لتنتقل من O إلى M . نستنتج إذن أن مطال حركة نقطة ما M يعطى بالعلاقة التالية:

$$\psi_M = \psi_0 \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \qquad (٤)$$



شكل (١): حركة اهتزازية بسيطة على حبل

تدعى الزاوية $\omega (t - x / v)$ طور الحركة، كما تدعى الحركة الاهتزازية المنتشرة على الحبل الموجة، ومن الواضح أن الموجة تنتشر بالسرعة v . إن أقصر مسافة بين نقطتين على الحبل لهما نفس الوضع الاهتزازي في نفس اللحظة هي طول الموجة، ويرمز لها بـ λ . تقطع الموجة مسافة قدرها λ في فترة زمنية تساوي دور الحركة T ، أي:

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda . \nu \qquad (٥)$$

إذا عوضنا v من العلاقة السابقة في عبارة ψ_M نحصل على العلاقة التالية :

$$\psi_M = \psi_0 \sin \omega \left(t - \frac{x}{\lambda \nu} \right)$$

أو :

$$\psi_M = \psi_0 \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \qquad (٦)$$

إذا وضعنا الآن :

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad (٧)$$

نكتب العلاقة (٦) على الشكل التالي :

$$\psi_M = \psi_0 \sin \left(\omega t - K. x \right) \qquad (٨)$$

يدعى المقدار K متجه الموجة، وهو يساوي أيضاً إلى :

$$K = \frac{\omega}{v} \qquad (٩)$$

(استنتج ذلك من العلاقتين ٥ و ٧). يحوي التابع (الدالة) (٨) متحولين، x و t أي المسافة والزمن وهذا يعني أن قيمة ψ_M تتغير بشكل دوري مع الزمن t، ومع المسافة x التي تحدد موقع النقطة المهتزة. يرتبط المقدار K، كما هو واضح من العلاقة (٩) بالسرعة v ، فهو إذن مقدار متجه، وجهته من نفس جهة تقدّم الموجة على الحبل.

يمكننا أن نتأكد بالأشتقاق أن التابع (الدالة) ψ_M في المعادلة (٨) يحقق المعادلة التفاضلية التالية :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \qquad (١٠)$$

وبالفعل إذا اشتققنا (٨) مرتين بالنسبة للمتحول x نحصل على :

$$\frac{\partial^2 \psi_M}{\partial x^2} = - K^2 \psi_0 \sin(\omega t - K x) = - K^2 \psi_M$$

$$= - \frac{\omega^2}{v^2} \psi_M \qquad (١١)$$

وإذا اشتقينا (٨) مرتين أيضاً بالنسبة للمتحول t نحصل على :

$$\frac{\partial^2 \psi_M}{\partial t^2} = - \omega^2 \psi_0 \sin(\omega t - K x) = - \omega^2 \psi_M \qquad (١٢)$$

نستنتج من العلاقتين (١١)، (١٢) أن :

$$\frac{\partial^2 \psi_M}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi_M}{\partial t^2}$$

وهي نفس المعادلة العامة (١٠).

تدعى المعادلة التفاضلية (١٠) المعادلة الموجية، أو معادلة الموجة، والتابع (٨) هو أحد حلولها الخاصة وهو يمثل، كما رأينا موجة تسير في الاتجاه الموجب على المحور $\overrightarrow{ox}$ (شكل ١). يوجد لمعادلة الموجة (١٠) حلول خاصة أخرى غير التابع (٨)، كل حل منها يمثل حركة موجية تسير إما بالاتجاه الموجب على $\overrightarrow{ox}$ وإما بالاتجاه السالب أو هو يمثل موجة مستقرة.

تتصف معادلة الموجة (١٠) بالخاصة الهامة التالية : إذا كان ψ_1 حلاً خاصاً

لهذه المعادلة (أي إذا كان ψ_1 يحقق المعادلة ١٠)، وكان ψ_2 حلاً خاصاً آخر لها أيضاً، فإن أي تركيب خطي منهما، من الشكل:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

حيث c_1, c_2 ثابتتان ما، هو أيضاً حل لنفس المعادلة (١٠).

(برهن على صحة الخاصة السابقة!).

يمكن تعميم الخاصة السابقة على النحو التالي: إذا كانت التوابع ψ_1 ، ψ_2، . . ، ψ_n حلولاً خاصة للمعادلة (١٠) فإن التابع

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + .. + c_n \psi_n$$

حيث $c_1, c_2, ..., c_n$ ثوابت، هو أيضاً حل للمعادلة (١٠). يمثل التابع ψ حركة دورية معقدة ناتجة عن تركيب الحركات الممثلة بالتوابع $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_n$. لهذا تدعى الخاصة السابقة: مبدأ التركيب الخطيّ.

تداخل الأمواج والأمواج المستقرة:

إذا انتشرت على حبل مشدود موجتان بسيطتان (توافقيتان)، إحداهما تنتقل في الاتجاه الموجب والأخرى في الاتجاه السالب، تتداخل هاتان الموجتان فيما بينهما وينشأ عنهما حركة اهتزازية، أو موجة مركبة، يحصل مثل هذا الأمر إذا كان الحبل مثبتاً من أحد طرفيه. فإذا أحدثنا فيه حركة اهتزازية بسيطة فإنها تنعكس على طرفه الثابت، وتتداخل الحركة المنعكسة مع الحركة الواردة وتنشأ في شروط معينة، حركة اهتزازية مركبة يأخذ الحبل فيها شكل سلسلة من المغازل، تدعى هذه الحركة: موجة مستقرة.

L

O ← X → M E

شكل (٢): حبل مثبت من طرفه E، والنقطة O منبع الحركة الاهتزازية.

إذا كانت النقطة O مثلاً من الحبل، (شكل ٢)، هي منبع الحركة الاهتزازية البسيطة، فإن النقطة M ذات الفاصلة x تهتز تحت تأثير الحركة أو الموجة الواردة إليها مباشرة من المنبع O وفقاً للتابع التالي:

$$\psi_1 = \psi_0 \sin(\omega t - Kx) \qquad (١٣)$$

تنعكس الموجة الواردة على الطرف الثابت E وتعود بالاتجاه السالب. تجعل الموجة المنعكسة النقطة M تهتز وفقاً للتابع التالي:

$$\psi_2 = \psi_0 \sin(\omega t + Kx + \delta) \qquad (١٤)$$

لقد تغيرت إشارة k في هذا التابع لأن الموجة تسير في الاتجاه السالب. أما δ فهو التغير الذي يطرأ على طور الحركة بسبب الانعكاس عند النقطة E. تتداخل الحركتان ψ_1 (الواردة من النقطة O) و ψ_2 (المنعكسة) إحداهما مع الأخرى وتؤديان إلى حركة دورية تعطى بالتابع التالي:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = \psi_0 \sin(\omega t - Kx) + \psi_0 \sin(\omega t + Kx + \delta)$$

$$= 2\,\psi_0 \cos\left(Kx + \frac{\delta}{2}\right) \sin\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right)$$

$$\psi = A \sin\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right) \qquad (١٥)$$

حيث وضعنا :

$$A = 2\,\psi_0 \cos\left(Kx + \frac{\delta}{2}\right) \qquad (١٦)$$

يمثل المقدار A الذي لايتعلق بالزمن سعة الحركة الاهتزازية الناتجة عن تداخل الموجتين ψ_1 و ψ_2 . تتعلق السعة A بموضع النقطة المهتزة x، فهي تتغير من نقطة لأخرى على الحبل المهتز وتبلغ قيمة مطلقة عظمى في بعض المناطق، تدعى البطون، وتنعدم في نقاط أخرى تدعى العقد. تحقق النقاط التي تكون فيها السعة A عظمى (أي البطون) العلاقة التالية :

$$\cos\left(K\,x + \frac{\delta}{2}\right) = \pm 1$$

أي :

$$K\,x + \frac{\delta}{2} = n.\,\pi \;;\; n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (١٧)$$

إن حلول المعادلة السابقة أي فواصل البطون هي :

$$x_n = \frac{1}{K}\left(n\,\pi - \frac{\delta}{2}\right) \;;\; n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (١٨)$$

إن المسافة بين بطنين متتالين تساوى :

$$x_{n+1} - x_n = \frac{1}{K}.\,\pi = \frac{\lambda}{2\,\pi}.\,\pi = \frac{\lambda}{2} \qquad (١٩)$$

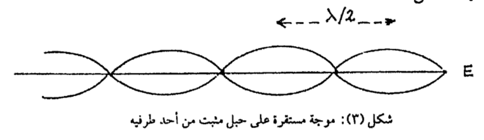
حيث استعنا هنا بالعلاقة (٧) . هكذا نرى أن المسافة بين بطنين متتاليين ثابتة

وتساوي إلى نصف طول الموجة.

يمكن أن نرى بطريقة مماثلة أن المسافة بين عقدتين متتاليتين هي أيضاً $\frac{\lambda}{2}$.

(برهن على صحة ذلك)

إن مواضع (أو فواصل) العقد والبطون ثابتة لاتتغير مع الزمن (كما هو واضح مثلاً من العلاقة ١٨)، وسبب ذلك هو أن السعة العظمى A لاتتعلق بالزمن t. لهذا السبب يبدو الحبل أثناء الاهتزاز على شكل سلسلة من المغازل المستقرة في أماكنها، شكل (٣).

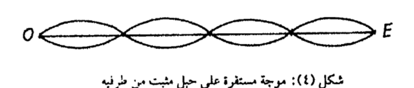


شكل (٣): موجة مستقرة على حبل مثبت من أحد طرفيه

تدعى الحركة الاهتزازية الناتجة في هذه الحالة: موجة مستقرة.

شروط تشكل الأمواج المستقرة، الأمواج الخاصة أو الطبيعية:

إذا كان الحبل مثبتاً من طرفيه O و E (شكل ٤)، فلا تحصل فيه الموجة المستقرة إلا إذا كان طوله مساوياً لعدد تام من المغازل. يتحقق هذا الشرط فقط إذا كان طول الحبل L مساوياً إلى عدد تام، n من نصف طول الموجة:



شكل (٤): موجة مستقرة على حبل مثبت من طرفيه

$$L = n\frac{\lambda}{2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (٢٠)$$

هذا يعني أن الأمواج المستقرة التي يمكن أن تتشكل على الحبل هي الأمواج التي تساوي أطوال موجاتها:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad ; \; n = 1, 2, 3, ... \qquad (٢١)$$

تدعى الأمواج السابقة الأمواج الطبيعية للحبل أو الأمواج الخاصة بالحبل. إن الأمواج الخاصة بجسم مرن في الحالة العامة هي الأمواج المستقرة التي يمكن أن تتشكل فيه.

يرتبط طول الموجة λ بالتواتر (التردد) ν بالعلاقة التالية (العلاقة ٥): $\lambda = v / \nu$ حيث v سرعة انتقال الموجة في الوسط المرن (الحبل مثلاً)، نستنتج من ذلك أن تواترات الأمواج الخاصة بالجسم المهتز، كالحبل، هي:

$$\nu_n = n \frac{v}{2L} \quad ; \; n = 1, 2, 3, ... \qquad (٢٢)$$

إن الموجة الخاصة، أو الطبيعية، الأولى $(n = 1)$ لها تواتر يساوي $\frac{v}{2L} = \nu_1$. يدعى ν_1 التواتر الأساسي. أما التواترات الأخرى ν_n فتعطى بدلالة التواتر الأساسي.

$$\nu_n = n . \nu_1 \quad ; \; n = 2, 3, 4, ... \qquad (٢٣)$$

وهي تدعى المدروجات الطبيعية وتساوي مضاعفات التواتر الأساسي.

يبين الشكل (٥) تحولات السعة وعدد المغازل وقيم التواترات في الأمواج الطبيعية الثلاث الأولى لحبل مثبت من طرفيه طوله L:

تحولات السعة على طول الحبل | شكل الحبل اثناء الاهتزاز (المغازل)

التواتر الأساسي: $n = 1$ ، $\nu_1 = \frac{v}{2L}$

المدروج الأول: $n = 2$ ، $\nu_2 = 2\nu_1$ — المدروج الأول

المدروج الثاني: $n = 3$ ، $\nu_3 = 3\nu_1$ — المدروج الثانى

شكل (٥): الأمواج الطبيعية المستقرة الثلاث الأولى لحبل مثبت من طرفيه

نخلص مما سبق إلى مايلي: إن توابع (دوال) الأمواج الطبيعية أو الخاصة لجسم مهتز وحيد البعد، كالحبل مثلاً، تعطى بالعلاقات التالية:

$$\psi_n = A_n \sin\left(\omega_n \cdot t + \frac{\delta}{2}\right) \qquad (\text{٢٤ - آ})$$

$$A_n = 2\,\psi_0 \cos\left(K_n \cdot x + \frac{\delta}{2}\right) \qquad (\text{٢٤ - ب})$$

$$\omega_n = 2\,\pi\,\nu_n = 2\,n\,\pi\,\nu_1 \qquad (\text{٢٤ - جـ})$$

$$K_n = \frac{2\,\pi}{\lambda_n} = \frac{\omega_n}{v} \qquad (\text{٢٤ - د})$$

تدعى التوابع ψ_n (الدوال) التوابع الخاصة للجسم المهتز، وجميعها حلول خاصة لمعادلة الموجة (١٠).

انقطاع الطاقة:

ندعو الحالات الفيزيائية الاهتزازية التي تنشأ في الوسط المرن والتي تمثلها التوابع الخاصة: الحالات الخاصة للوسط، وهي حالات استقرار. بمعنى أن طاقة الوسط في كل حالة منها تبقى ثابتة مع الزمن إذا لم تحصل تأثيرات بين الوسط وبين الأجسام المجاورة له. تتناسب طاقة الوسط المرن المهتز مع مربع تواتر (تردد) الحركة الاهتزازية فيه. نستنتج، من العلاقة (٢٣) أن الطاقة تتناسب مع $(n\, v_1)^2$، أي مع n^2، حيث n عدد تام. هذا يعني أن الطاقة تتغير على شكل قفزات وليس بشكل مستمر عند الانتقال من حالة اهتزازية خاصة إلى حالة أخرى، ويقال أن هناك انقطاعاً في الطاقة. هذه النتيجة هي عامة في الواقع، فكل وسط مرن يمكن أن تنشأ فيه حالات خاصة به، تمثلها توابع موجة خاصة، وتكون طاقته ذات بنية منقطعة. ينشأ الانقطاع في الطاقة نتيجة لوجود الحركة الاهتزازية، أي نتيجة للطبيعة الموجية للحركة ولوجود شروط حدية، مثل تثبيت طرفي الحبل المهتز. سنرى في الفصول القادمة أن الالكترونات في الذرات لها حركات ذات طبيعة موجية، ونظراً لارتباط الكترونات في الذرة (شروط حدية) فإن طاقات هذه الالكترونات ذات بنية منقطعة، ندعوها عادة مستويات الطاقة.

مبدأ التركيب الخطيّ والحل العام لمعادلة الموجة:

بما أن توابع الموجة الخاصة ψ_n هي حلول خاصة لمعادلة الموجة (١٠) فإن أي تركيب خطي منها هو حل لهذه المعادلة، لذلك نكتب الحل العام لمعادلة الموجة (١٠) على النحو التالي:

$$\Psi (x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n \qquad (٢٥)$$

حيث c_n ثوابت تتحدد قيمها استناداً إلى الشروط البدائية (أي حالة الجسم في اللحظة $t = o$). يمكن أن نعطي التابع (٢٥) المعنى الفيزيائي التالي:

إذا حدثت في الجسم المهتز حركة اهتزازية ممثلة بالتابع $\Psi (x, t)$، فإن هذه الحركة تكون محصلة لعدد من الموجات الطبيعية (أو الخاصة) للجسم. يختلف عدد هذه الموجات تبعاً للشروط البدائية للجسم.

يجدر بالملاحظة هنا أيضاً أن العلاقة (٢٥) هي تعبير عن نظرية هامة في الرياضات هي نظرية النشر، والتي تنص على أنه يمكن نشر أي تابع دوري في قاعدة تامة من التوابع التوافقية البسيطة.

تعميم:

إن ماتقدم ذكره عن الأمواج الطبيعية أو الخاصة لايقتصر فقط على الحبال المهتزة، بل هو ينطبق أيضاً على جميع الظواهر الدورية في الطبيعة مثل الحركات الاهتزازية في الأوساط المرنة، حيث يكون لكل وسط أمواجه الطبيعية الخاصة به، والأمواج الكهرطيسية (electromagnetic waves) التي تتألف من حقلين: كهربائي ومغناطيسي يتغيران بشكل دوري وتنتقل تغيراتهما من نقطة لأخرى في الفضاء على شكل أمواج.

معادلة الموجة غير التابعة للزمن:

ذكرنا أن التوابع الخاصة ψ_n هي حلول خاصة لمعادلة الموجة (١٠). تدعى هذه المعادلة: معادلة الموجة التابعة للزمن، ويمكن أن نرى هنا من ناحية أخرى أن السعات A_n (٢٤ – ب) هي حلول للمعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{d^2 A}{d x^2} + K^2 A = 0 \; ; \; K^2 = \frac{\omega^2}{v^2} \qquad (٢٦)$$

تدعى هذه المعادلة: معادلة الموجة غير التابعة للزمن. حلولها الخاصة هي السعات في التوابع الخاصة ψ_n التي تقابل الأمواج المستقرة الطبيعية الخاصة بالجسم المدروس. نستنتج مما سبق أن الحلول الخاصة ψ_n لمعادلة الموجة التابعة للزمن تنتج عن الحلول الخاصة A_n لمعادلة الموجة غير التابعة للزمن بعد ضربها بـ $\sin\left(\omega_n \cdot t + \varphi\right)$ حيث φ مقدار ثابت.

معادلة الموجة والأمواج في الفضاء:

إن المعادلة (١٠) هي معادلة الموجة التابعة للزمن في فضاء ذي بعد واحد، وحلولها الخاصة تمثل موجات تنتشر على محور مثل المحور $\overrightarrow{ox}$، ولكن في الفضاء ذي الأبعاد الثلاثة تصبح معادلة الموجة التابعة للزمن على الشكل التالي:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \qquad (٢٧)$$

أو:

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \qquad (٢٨)$$

حيث ∇^2، ويدعى مؤثر لابلاس، هو:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (٢٩)$$

إن الحلول الخاصة $\psi (x, y, z, t)$، للمعادلة (٢٧) هي توابع (دوال) جيبية للمتحولات z, y, x التي تمثل إحداثيات النقطة المهتزة في الفضاء، والزمن t.

إن معادلة الموجة غير التابعة للزمن في الفضاء لها أيضاً الشكل التالي:

$$\nabla^2 \psi (x, y, z) + K^2 \psi (x, y, z) = 0 \qquad (٣٠)$$

وهي تعميم للمعادلة (٢٦). تمثل حلول هذه المعادلة، $\psi(x, y, z)$ السعات في توابع الموجة التابعة للزمن $\psi(x, y, z, t)$ التي لها الشكل التالي:

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) . \sin(\omega t) + \varphi) \qquad (٣١)$$

يوجد لمتجه الموجة $\vec{K}$ في الفضاء ثلاث مركبات على المحاور $\vec{ox}$، $\vec{oy}$، $\vec{oz}$:

$$\vec{K} = \vec{K_x} + \vec{K_y} + \vec{K_z}$$

استناداً إلى خواص الأشعة (المقادير المتجهة)، نكتب:

$$K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 \qquad (٣٢)$$

علماً بأن طول $\vec{K}$ يساوي: $K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$، حيث v سرعة انتقال الموجة في الفضاء في اتجاه $\vec{K}$.

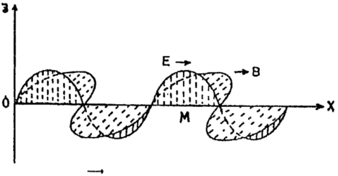
الأمواج الكهرطيسية:

تتألف الموجة الكهرطيسية من انتقال اهتزازات (تغيرات) مجالين دوريين أحدهما كهربائي $\vec{E}$ والآخر مغناطيسي $\vec{B}$. منحى المجال الأول عمودي على منحى المجال الثاني، وكلا المجالين عمودي على منحى انتشار الموجة، (شكل ٦). إن شدتي المجالين E و B في نقطة ما مثل M على المحور $\vec{ox}$ تعطيان بالتابعين التاليين:

$$E = E_0 \sin(\omega t - K x) \qquad (٣٣ - أ)$$

$$B = B_0 \sin(\omega t - K x) \qquad (٣٣ - ب)$$

حيث $\omega = 2\pi\nu$، و ν تواتر الموجة الكهرطيسية، و $K = \frac{\omega}{c}$، و C هي سرعة انتقال الموجة الكهرطيسية وتساوي سرعة الضوء.



شكل (٦): موجة كهرطيسية تنتشر باتجاه $\vec{ox}$

تصنف الأمواج الكهرطيسية عادة حسب أطوال موجاتها λ إلى أمواج ميكروية micro - waves وأمواج تحت حمراء (lnfrared) وأمواج مرئية (visible) وأمواج فوق بنفسجية (ultraviolet) كما يدل على ذلك الجدول التالي:

	ميكروية	تحت حمراء	مرئية	فوق بنفسجية
λ (cm)	30-0.1	0.003-0.00025		
λ (A°)			7000-3000	3000-1000

واحدات الطاقة:

تقاس الطاقة في النظامين العملي والدولي للوحدات (SI) بالجول.

تستخدم في كيمياء الكم واحدة أخرى للطاقة هي الالكترون - فولط، ويرمز لها بـ: e.V . يُعرّف الالكترون - فولط بأنه يساوي الطاقة التي يكتسبها الكترون أثناء تسارعه في الخلاء بين نقطتين فرق الجهد الكهربائي بينهما فولط واحد. ينتج من هذا التعريف أن:

$$1.\ e.\ V = \left(1.6022 \times 10^{-19}\ \text{كولوم}\right) \times \left(\text{١ فولط}\right)$$

$$= 1.6022 \times 10^{-19}\ \text{جول} \equiv 1.6022 \times 10^{-12}\ \text{ارغة}$$

يكافئ الالكترون فولط أيضاً طاقة ε قدرها:

$$\varepsilon = \frac{1.6022 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}}{4.184} = 23.06 \times 10^{3}\ \text{cal / mol.}$$

$$= 23.06\ \text{Kcal / mol.}$$

أي أن e.V يكافئ 23.06 كيلو كالوري/ مول.

اسئلة وتمارين الفصل الأول:

١- ماهي أبسط الحركات الاهتزازية؟ أعط مثالاً .

٢- ماهو التابع (الدالة) ψ الذي يمثل حركة توافقية تنتشر على محور $\overrightarrow{ox}$.

٣- ماهو متجه الموجة وماهو طوله؟ .

٤- اكتب معادلة الموجة التابعة للزمن، وبيّن ماهي حلولها الخاصة؟ .

٥- اشرح كيف تتداخل الأمواج على حبل، وبيّن كيف يمكن الحصول على تابع الحركة الناتجة عن تداخل الحركة الواردة مع الحركة المنعكسة على طرف الحبل الثابت .

٦- استنتج العلاقة التي تعطي فواصل البطون في الأمواج المستقرة على حبل مهتز .

٧- استنتج العلاقة التي تعطي فواصل العقد في الأمواج المستقرة على حبل مهتز .

٨- بيّن أن المسافة بين عقدتين متتاليتين في الأمواج المستقرة، تساوي إلى نصف طول الموجة ($\lambda / 2$) .

٩- اشرح ماهو مبدأ التركيب الخطيّ وماذا يعني فيزيائياً؟ .

١٠- ماهي شروط تشكل الأمواج الطبيعية أو الخاصة بحبل مهتز؟ .

١١- ماهو التواتر الأساسي، وماهي المدروجات في الحركة الاهتزازية الطبيعية (الخاصة) لجسم مهتز؟ .

١٢- اكتب معادلة الموجة التابعة للزمن ومعادلة الموجة غير التابعة للزمن في فضاء ذي ثلاثة أبعاد. وماهي العلاقة بين الحلول الخاصة لهاتين المعادلتين؟ .

١٣- مم تتكون الأمواج الكهرطيسية؟ .

١٤- تتناسب الطاقة الحركة لجسم مهتز مع مربع تواتر حركته الاهتزازية. بيّن استناداً إلى ذلك كيف تتغير طاقة الجسم المهتز عند الانتقال من مدروج لآخر من المدروجات الطبيعية لهذا الجسم. هل تتغير الطاقة بشكل مستمر أم بشكل متقطع؟ ماهو في رأيك سبب الانقطاع في الطاقة؟.

حل التمارين التالية:

١- تنتشر موجة بسيطة (توافقية) على حبل مشدود بسرعة 50 م/ ثا. تواتر الحركة الاهتزازية في هذه الموجة، ν، يساوي 100 هزة/ ثا. ماهو طول موجة هذه الحركة وماهو دورها؟.

الجواب: $\lambda = 0,5\ m$, $T = 0.01\ s$

٢- تهتز النقطة O من حبل مشدود بحركة اهتزازية جيبية (أي توافقية) وفقاً للتابع: $\psi_0 = 0,3 \sin 2\pi \nu t$

أ- ماهو التابع ψ_x الذي يمثل حركة نقطة M على الحبل تبعد عن O مسافة x تساوي متراً واحداً، علماً بأن سرعة انتشار الحركة (أو الموجة) على الحبل تساوي 50 م/ ثا وأن تواتر الحركة ν يساوي 100 هزة/ ثا.

ب- ماهو فرق الطور بين حركة النقطة O وحركة M؟.

جـ- تنعكس الحركة الواردة من O على الطرف الثابت E من الحبل الذي يبعد عن O مسافة 5م. إن التابع الذي يمثل الحركة المنعكسة هو من الشكل:

$\psi = 0,3 \sin(\omega t + k x + \delta)$ ماهي قيمة ω وماهي قيمة K. احسب قيمة δ علماً بأن النقطة E (طرف الحبل) لا تتحرك (أي أن حاصل تركيب الحركة

الواردة مع الحركة المنعكسة عند النقطة E يساوي الصفر) (استخدم العلاقة ١٦).

الجواب: $\delta = -39\,\pi \rightarrow -\pi$

د - ماهو التابع ψ الذي يمثل حركة نقطة تبعد مسافة x عن O تحت تأثير الحركتين الواردة والمنعكسة على الحبل؟.

٣- يبلغ طول وتر مهتز 20 متراً، وسعة انتقال الحركة الموجية عليه v تساوي 50 م/ ثا. ماهو التواتر (التردد) الأساسي الطبيعي لهذا الوتر وماهي مدروجاته. ماهو طول الموجة المقابلة للتواتر الأساسي، وماهو طول الموجة المقابلة للمدروج الأول؟.

٤- برهن على أن سعات الأمواج الطبيعية A_n (العلاقة ٢٤ -ب) لحبل مشدود تحقق العلاقة التالية (التي تدعى علاقة التعامد corthogonalization):

$$\int_0^{\lambda} A_n . A_m \, dx = 0 \quad ; \quad n \neq m$$

حيث λ طول موجة الحركة المقابلة للتردد الأساسي للحبل.

[استعن بالعلاقة: $2 \cos \alpha . \cos \beta = \cos (\alpha + \beta) + \cos (\alpha - \beta)$]

٥- بيّن أن كلاً من التوابع (الدوال) التالية حل لمعادلة الموجة (١٠):

أ- $\psi = c \cos (\omega t - K x + \delta)$

ب- $\psi = c \sin (\omega t - K x + \delta)$

جـ- $\psi = c\, e^{\pm i (\omega t - K x + \delta)}$

حيث c و δ ثابتتان و $i = \sqrt{-1}$ و ω هو نبض الحركة و K متجه الموجة.

٦- إذا كان التردد الأساسي، ν_1، لحبل مثبت من طرفيه يساوي 150 هزة/ ثا:

أ- ماهي المدروجات الثلاثة الأولى لهذا الحبل المقابلة لقيم n التالية:

$n = 2, 3, 4$

ب - ماهي نسبة طاقة الحركة الاهتزازية للحبل في كل من هذه المدروجات إلى طاقة الحالة الخاصة الأساسية المقابلة للتردد الأساسي.

٧- تبلغ طاقة جسيم 10 الكترون - فولط (e.V)، ماهي طاقته بالجول.

الفصل الثاني

قصور الفيزياء الكلاسيكية
ونشوء ميكانيك الكم

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- التعرف على بعض الظواهر الفيزيائية التي عجزت الفيزياء الكلاسيكية عن إيجاد تفسيرات لها كاشعاع الجسم الأسود، والفعل الكهرضوئي وفعل كومتون والطيوف.

٢- إجراء مقارنة بين خصائص الجسيمات وخصائص الأمواج ودراسة فرضية بلانك.

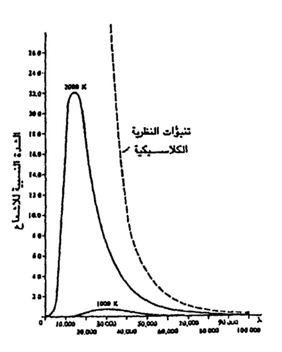
٣- دراسة الخصائص التجريبية لطيف الهيدروجين الذري، والتعرف على مفهوم الحدود (Terms) الطيفية، والخطوط الطيفية وعلاقة بالمر.

٤- دراسة نظرية بور في ذرة الهيدروجين مع التأكيد على الفرضية الأساسية وهي أن العزم الزاوي للالكترون يساوي مضاعفات مقدار ثابت هو $\hbar = h / 2\pi$ وتفسير كيفية تشكل الخطوط الطيفية. ثم بيان قيمة نظرية بور وعدم كفاية المنهج الذي تضمنته، وهو إدخال فرضيات جديدة ضمن بناء الميكانيك الكلاسيكي، وبالتالي كان لابد من إعادة النظر في المفاهيم الأساسية كلها وصوغ ميكانيك جديد لاتوجد فيه تناقضات.

٥- تكوين خبرة لدى الطالب في أسلوب معالجة الظواهر الفيزيائية معالجة منطقية رياضية مع التأكيد على أهمية المفاهيم الفيزيائية بالدرجة الأولى.

مقدمة:

اكتشفت في أواخر القرن التاسع عشر ومطلع القرن العشرين حوادث فيزيائية لاتستطيع الفيزياء الكلاسيكية تفسيرها مما أدى إلى ضرورة إعادة النظر في المفاهيم الأساسية فيها. من الظواهر الفيزيائية التي عجزت الفيزياء الكلاسيكية عن إيجاد تفسير لها مثلاً، ظاهرة اشعاع الجسم الأسود. إن طيف اشعاع الجسم الأسود، أي توزع الطاقة على مختلف التواترات (الترددات) الاشعاعية التي يصدرها هذا الجسم يمر بنهاية عظمى تقابل تواتراً معيناً، ثم يتناقص بالتدريج إلى أن ينعدم. (شكل ١)، بينما تتوقع النظرية الكهرطيسية في الفيزياء الكلاسيكية أن يكون هذا الطيف مستمراً ومتزايداً مع ν دائماً.



شكل (١): طيف اشعاع الجسم الأسود (توزع الطاقة على مختلف الأشعة الصادرة عن الجسم).

إن أول تفسير لطيف الجسم الأسود قدمه ماكس بلانك عام ١٩٠١ حيث افترض أن جزيئات المادة المشعة والتي تهتز (كالهزازات التوافقية) لاتصدر الأشعة ولاتمتصها بشكل مستمر، بل بشكل متقطع، أي على شكل كميات صغيرة من الطاقة كل كمية منها، $h\,v$، تتناسب مع تواتر الاشعاع الذي يصدره أو يمتصه الجسم. ولقد أدّت هذه الفرضية إلى نشوء مايسمى بالنظرية الكوانتية (أو نظرية الكم) القديمة، إلى أن أتى عام ١٩٢٦ حيث نشأ ميكانيك الكم بمفهومه السائد اليوم وذلك عندما طرح شرودنغر معادلته المشهورة المعروفة الآن بمعادلة شرودنغر أو معادلة الموجة.

الأمواج والجسيمات:

هناك ظواهر عديدة في الطبيعة تبين أن للضوء طبيعة موجية، مثل ظواهر التداخل والانعراج والاستقطاب. لايمكن تفسير هذه الظواهر إلا إذا اعتبرنا الضوء أمواجاً. وقد ساد الاعتقاد فترة طويلة من الزمن أن الضوء هو أمواج كهرطيسية. ونحن نعلم من ناحية أخرى أن المادة تتألف من جسيمات مادية، لذلك ننظر إلى العالم الفيزيائي على أنه يتكون من جسيمات وأمواج كهرطيسية، ولنقارن الآن بين خواص الجسيمات وخواص الامواج.

تملك الجسيمات المتحركة طاقة وكمية حركة. وللأمواج الكهرطيسية أيضاً طاقة وكمية حركة. يوجد للجسيمات كتلة ويُبين مبدأ التكافؤ بين المادة والطاقة ($E = m\,c^2$) أن الضوء له كتلة أيضاً.

كلنا يعلم أن الجسيمات المادية تنحرف عن مسارها المستقيم تحت تأثير حقل الجاذبية وكذلك تفعل حزمة من الأشعة الضوئية. إذ أصبح من المعلوم الآن أن الأشعة الضوئية التي تمر بجوار بعض النجوم تتبع مسارات منحنية. هكذا نرى أن

الشبه كبير بين خصائص الجسيمات وخصائص الأمواج الكهرطيسية ومع ذلك يوجد بينهما فرق أساسي وهو أن الجسيمات المادية متركزة في حجوم صغيرة أو نقاط من الفضاء بينما الأمواج الكهرطيسية تنتشر في أرجاء واسعة.

على الرغم من الشبه الكبير بين خواص الجسيمات المادية وخواص الأمواج الكهرطيسية لم يفكر أحد حتى غاية القرن التاسع عشر بأن الضوء يمكن أن يكون مؤلفاً من جسيمات أو أن الجسيمات المادية يمكن أن تسلك سلوك الأمواج فعلاً. ونذكر هنا أن نيوتن كان قد اعتبر الضوء جسيمات تنطلق من المنبع، وذلك قبل اكتشاف ظاهرتي التداخل والانعراج، وقد فسرّ حوادث الانكسار والانعكاس في الضوء على هذا الأساس، لكن اكتشاف التداخل والانعراج والاستقطاب فيما بعد أدّى بالفيزيائيين إلى القول بأن الضوء أمواج.

لم يخطر في بال أحد أن المادة يمكن أن يكون لها خصائص الأمواج إلى أن أتى القرن العشرون وفاجأ الناس بظواهر جديدة تبين أن الضوء يسلك في بعض الأحيان سلوك الجسيمات وأن الجسيمات تسلك سلوك الأمواج فالمادة والضوء لهما طبيعة مزدوجة ومتكاملة.

الفعل الكهرضوئي : (photoelectric effect)

من الظواهر التي تبين أن الضوء يسلك سلوك الجسيمات، الفعل الكهرضوئي. عندما تسقط أشعة كهرطيسية ذات تواترات كافية على سطوح معدنية فإنها تحرر منها بعض الالكترونات. تدعى هذه الظاهرة الفعل الكهرضوئي، وهو يتصف بما يلي: لاتتحرر الالكترونات من المعدن تحت تأثير الأشعة إلا إذا كان تواتر الاشعاع أكبر من حد أدنى يدعى العتبة. تختلف العتبة من معدن لآخر. إذا ازدادت شدة الأشعة (كميتها) دون أن يتغير تواترها فإن كمية

الالكترونات المتحررة تزداد، لكن طاقة الالكترون المتحرر لاتتغير، وإذا استخدمت أشعة ذات تواتر أعلى فإن طاقة الالكترنات المتحررة تزداد.

يمكن تفسير هذه الخواص للفعل الكهرضوئي كمايلي: كل الكترون في المعدن يرتبط بذرة منه بقوة معينة، ولابد لاقتلاعه من بذل طاقة معينة. تختلف هذه الطاقة من معدن لآخر وهي تدعى تابع العمل (تابع الشغل Work Functoin) ويرمز لها بالرمز ϕ. فإذا اعتبرنا الضوء مكوناً من جسيمات ندعوها الفوتونات حيث يكون لكل فوتون طاقة قدرها: $\varepsilon = h\nu$ (ν تواتر الضوء و h ثابتة بلانك) فإن الطاقة اللازمة لاقتلاع الالكترون، أي ϕ تأتي من طاقة الفوتون، فإذا كانت طاقة الفوتون أصغر من ϕ فإنه لايستطيع اقتلاع الالكترون، لهذا السبب لابد أن تكون طاقة الفوتون $h\nu$ مساوية على الأقل إلىϕ ، أي لابد أن يكون التواتر ν مساوياً لقيمة دنيا هي العتبة ونرمز لها بـν_0 ، وهي تختلف من معدن لآخر. نعبرّ عن هذه النتيجة بالقول أنه حتى تتحرر الالكترونات يجب أن تكون طاقة الفوتون أكبر أو تساوي $h\nu_0$:

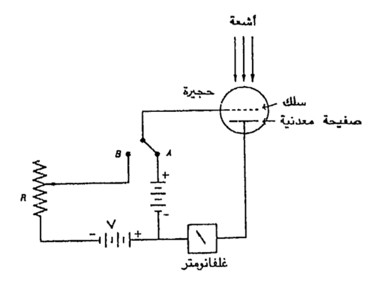
$$h\nu \geq h\nu_0 \qquad (١)$$

حيث $\phi = h\nu_0$. إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من ϕ (أو $h\nu_0$) فإن قسماً من طاقته يستهلك لقلع الالكترون من المعدن، والقسم الآخر يُكسب الالكترون المتحرر سرعة بدائية v ينطلق بها ويكون لدينا:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2 \qquad (٢)$$

حيث m كتلة الالكترون، يمكن التأكد من صحة هذه العلاقة تجريبياً. فإذا استخدمنا أشعة تواتراتها متزايدة وقسنا من أجل كل قيمة للتواتر ν طاقة

الالكترونات المتحررة $\frac{m v^2}{2}$ ثم رسمنا خطاً بيانياً لتحولات v بتابعية الطاقة يجب أن نحصل على خط مستقيم وهذا تؤيده التجربة. تجرى التجربة في الواقع باستخدام حجيرة كهرضوئية مكونة من حبابة زجاجية مفرغة من الهواء، وفيها الصفيحة المعدنية التي تُعرَّض للأشعة وأمامها سلك لالتقاط الالكترونات المتحررة من الصفيحة. توصل الحبابة بدارة كهربائية لقياس شدة التيار الناتج عن الالكترونات (شكل ٢). تُسلّط الأشعة، h v، على الصفيحة فتتحرر الالكترونات ويشير المقياس الغلفاني إلى مرور تيار (ضعيف الشدة عادة) ويكون بين السلك والصفيحة فرق في الجهد V إشارته تعاكس حركة الالكترونات داخل الحجيرة. تزداد قيمة V بدءاً من الصفر وبالتدريج إلى أن تنعدم شدة التيار في الغلفانومتر فتكون طاقة الالكترونات المتحررة مساوية إلى e.V حيث V فرق الجهد الذي يؤدي إلى انعدام شدة التيار.



شكل (٢): حجيرة كهرضوئية

تكتب العلاقة (٢) في هذه الحالة على الشكل التالي:

$$h\left(\nu - \nu_0\right) = e\,V \qquad (٣)$$

إن الخط البياني الممثل لتحولات V بتابعية ν هو مستقيم ميله h/e .

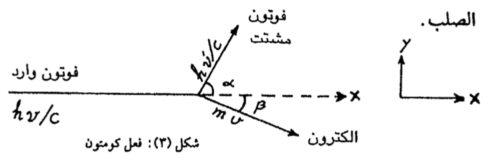
يستفاد من هذه التجربة في قياس ثابتة بلانك h وقياس العتبة الخاصة ν_0 بالمصدر المستخدم.

فعل كومتون (Compton effect):

فعل كومتون هو أيضاً من الظواهر الفيزيائية الهامة التي تدل على أن الضوء يسلك سلوك الجسمات. لقد اكتشف كومتون عام ١٩٢٢ ظاهرة عرفت فيما بعد باسم فعل كومتون وهي على النحو التالي:

عندما تجتاز الأشعة السينية (أو أشعة غاما) صفيحة من جسم صلب كصفيحة من الغرافيت فإن قسماً منها يتشتت (scatter) في شتى الاتجاهات. تتكون الأشعة المتشتتة من مركبتين إحداهما لها نفس تواتر الأشعة الواردة على الجسم الصلب والأخرى لها تواتر أصغر بقليل من تواتر الأشعة الواردة.

يلاحظ من خلال التجربة أن نقصان تواتر الأشعة المتشتتة يزداد بازدياد زاوية التشتت α (انظر الشكل ٣)، كما يلاحظ أيضاً انطلاق الكترونات من الجسم الصلب.



شكل (٣): فعل كومتون

يمكن تفسير فعل كومتون إذا اعتبرنا الأشعة مكونة من فوتونات طاقة كل منها تساوي hν ، ولكن قبل أن نبدأ بالتفسير لابد لنا من أن نذكر بعض العلاقات الأساسية في النظرية النسبية التي تلزمنا هنا من أجل تفسير فعل كومتون.

تقوم النظرية النسبية الخاصة على الفرضيتين التاليتين:

أ - لايوجد في الطبيعة حركة مطلقة وكل حركة هي نسبية (أي بالنسبة إلى شيء آخر يعتبر جملة مقارنة)، وأن قوانين الفيزياء هي واحدة في جميع جمل المقارنة العطالية، أي جمل المقارنة التي يسير بعضها بالنسبة للبعض الآخر بسرعة خطية منتظمة.

ب - إن سرعة الضوء محدودة وثابتة ثباتاً مطلقاً وهي مستقلة عن حركة المراقب الذي يقوم بقياسها وعن حركة المنبع الضوئي.

لقد احتفظت نظرية النسبية بقانوني انحفاظ الطاقة وانحفاظ كمية الحركة، إلا أن الكتلة فيها تتغير بتغيُّر السرعة والعلاقات التي تربط الكتلة بالسرعة وتربط السرعة بكمية الحركة والطاقة هي:

$$m = m_0 \left(1 - v^2 / c^2\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad (٤)$$

$$\vec{P} = m \vec{v} \qquad (٥)$$

$$T = (m - m_0)\, c^2 = m_0\, c^2 \left[\left(1 - v^2 / c^2\right)^{-\frac{1}{2}} - 1\right] \qquad (٦)$$

حيث m_0 هي كتلة الجسم أثناء السكون وتدعى الكتلة السكونية، و c سرعة

الضوء في الخلاء. يتضح من العلاقات السابقة أن كلاً من الكتلة m وكمية الحركة p والطاقة الحركية T تقترب من اللانهاية كلما اقتربت سرعة الجسم من سرعة الضوء c، هذا بفرض أن الكتلة السكونية m_0 ليست معدومة.

إن الأمر يختلف بالنسبة إلى الفوتونات الضوئية إذ أن كمية حركة الفوتون وطاقته هما مقداران محدودان وينتج من ذلك أن الكتلة السكونية للفوتون معدومة والعلاقات السابقة تأخذ الشكل التالي بالنسبة للفوتون:

$$P = m c = \frac{h \nu}{c} \qquad (٧)$$

$$T = E = m c^2 = h \nu \qquad (٨)$$

$$m = \frac{h \nu}{c^2} \qquad (٩)$$

حيث m كتلة الفوتون أثناء حركته، و E طاقته الكلية وتساوي طاقته الحركية.

لايوجد انحفاظ في الكتلة في نظرية النسبية ولكن يوجد انحفاظ في الطاقة وفي كمية الحركة، ويجب أن نلاحظ هنا أن الطاقة الحركية T تنتج عن الحركة (كما هي الحال في الميكانيك النيوتني) وذلك لأن الكتلة m تتغير بتغير السرعة v (العلاقة ٦) ويمكن أن نكتب:

$$T = m c^2 - m_0 c^2$$

$$m c^2 = T + m_0 c^2 \qquad (١٠)$$

فالمقدار $m c^2$ يساوي مجموع الطاقة الحركية والطاقة عند السكون $m_0 c^2$.

لذلك نكتب أن الطاقة الكلية للجسم E تساوي إلى:

$$E = m\,c^2 = T + m_0\,c^2 \qquad (١١)$$

يمكن استناداً إلى العلاقات (٤) و(٥) و(١١) استنتاج العلاقة الهامة التالية :

$$E^2 - P^2\,c^2 = m_0\,c^4 \qquad (١٢)$$

إن العلاقة السابقة (١٢)، عامة وتنطبق على جميع الأجسام المتحركة كما تنطبق على الفوتونات الضوئية (حيث $m_0 = 0$).

لنعد الآن إلى فعل كومتون، ولنحاول أن نشتق العلاقة بين زاوية التشتت (شكل ٣) وتواتر الأشعة المتشتتة ν'. إن طاقة فوتون الأشعة الواردة إلى الجسم تساوي $h\,\nu$ وطاقة الفوتون المتشتت تساوي $h\,\nu'$. أما الالكترون الذي يصدمه الفوتون الوارد إلى الجسم، فيمكننا اعتباره في حالة سكون قبل الاصطدام وطاقته تساوي $m_0\,c^2$ حيث m_0 كتلة الالكترون السكونية. بعد أن يتحرر الالكترون من ذرة المعدن نتيجة الاصطدام تصبح طاقته $m\,c^2$. يمكننا الآن استناداً إلى قانون انحفاظ الطاقة أن نكتب :

$$h\,\nu + m_0\,c^2 = h\,\nu' + m\,c^2$$

أو :

$$h\,(\nu - \nu') = m\,c^2 - m_0\,c^2 \qquad (١٣)$$

يساوي الطرف الأيمن من المعادلة السابقة الطاقة الحركة للالكترون المنطلق بينما يساوي الطرف الأيسر منها نقصان طاقة الفوتون الوارد. نستنتج إذن أن نقصان تواتر الأشعة سببه أن الفوتون الوارد إلى الجسم يعطي جزءاً من طاقته إلى الالكترون. إذا بدلنا m في (١٣) بما يساويها من (٤) نحصل على العلاقة التالية :

$$h\left(\nu-\nu'\right) = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} - m_0 c^2 \qquad (١٤)$$

نطبق الآن قانون انحفاظ كمية الحركة على تصادم الفوتون مع الالكترون. إن كمية حركة جملة الفوتون والالكترون قبل التصادم تساوي كمية حركة الفوتون الناتج والالكترون بعد التصادم. تُعطى كمية حركة الالكترون بالعلاقة (٥) وكمية حركة الفوتون بالعلاقة (٧). فإذا كانت سرعة الالكترون $\vec{v}$ بعد التصادم تصنع زاوية β مع منحى الأشعة الواردة، (شكل ٣) وكان الفوتون المتشتت يصنع زاوية α مع هذا المنحى نستطيع أن نكتب أن مساقط كميات الحركة على المحورين $\vec{ox}$ و $\vec{oy}$ محفوظة، أي:

$$\frac{h\,\nu}{c} = m\,v\cos\beta + \frac{h\,\nu'}{2}\cos\alpha \qquad (١٥)$$

و:

$$m\,v\,.\,\sin\beta = \frac{h\,\nu'}{c}\sin\alpha \qquad (١٦)$$

نصل من العلاقات (١٢) و(١٣) و(١٥) و(١٦) إلى العلاقة التالية:

$$\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} = \frac{h}{m_0 c^2}\left(1 - \cos\alpha\right) \qquad (١٧)$$

إذا ضربنا طرفي هذه العلاقة بـ c واستخدمنا العلاقة $\lambda = c / \nu$ نحصل على:

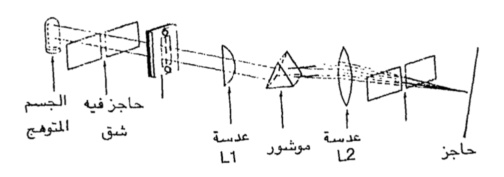
$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}\left(1 - \cos\alpha\right) \qquad (١٨)$$

تبين العلاقة الأخيرة كيف يتغير طول موجة الفوتون المتشتت في مفعول كومتون بتابعية زاوية التشتت α وقد أيدت القياسات التجريبية هذه العلاقة مما يدل على أن الضوء يسلك سلوك الجسيمات.

طيف الهيدروجين:

لقد ساهمت دراسة الطيوف مساهمة كبيرة في نشوء وتطور ميكانيك الكم، ويعتبر طيف الهيدروجين أبسط الطيوف، إلاّ أن دراسته تعتبر مدخلاً هاماً لدراسة البنية الذرية.

كل جسم متوهج يُصدر مجموعة من أشعة وحيدة اللون عددها كبير عادة، تشكل بمجموعها مايسمى طيف اصدار الجسم. يمكن تفريق هذه الأشعة بعضها عن بعض بواسطة المطياف. يحوي المطياف موشوراً (أو شبكة) لتفريق الأشعة، كما هو مبين في الشكل (٤). يوضع الجسم المتوهج خلف شق في حاجز عاتم، فيصبح هذا الشق منبعاً للضوء، تمر الأشعة الصادرة عنه في عدسة مقربة L_1 فتتحول الأشعة إلى حزمة متوازية لأن الشق يقع في محرق (بؤرة) هذه العدسة. تمر الحزمة الضوئية المتوازية بعد ذلك في موشور فتتباعد الأشعة فيه عن بعضها البعض وتتابع سيرها لتمر من عدسة أخرى L_2، وتقع أخيراً على حاجز قابل للتألق أو لوحة تصوير. تشكل العدسة L_2 في الواقع مجموعة من الأخيلة للشق المضيء تظهر على شكل خطوط مضيئة على الحاجز المتألق أو على لوحة التصوير، وتدعى الخطوط الطيفية. إن عدد هذه الخطوط يساوي عدد الأشعة وحيدة اللون الصادرة عن الجسم المتوهج وتشكل بمجموعها طيف اصدار الجسم. يختلف تواتر الضوء في الخطوط الطيفية من خط لآخر، كما يختلف الطيف من جسم لآخر في الطبيعة. يعتبر الطيف خاصة مميزة للجسم الصادر عنه، بحيث يمكن التعرف على الجسم من معرفة طيفه، أي معرفة تواترات الخطوط الطيفية الصادرة عنه.



شكل (٤): مبدأ جهاز المطياف

إذا سلطنا على الجسم المستقر (غير المتوهج) أشعة بيضاء تحوي جميع الأشعة وحيدة اللون أي جميع التواترات الضوئية فإنه يمتص منها الأشعة التي يصدرها هو نفسه عندما يكون متوهجاً، لذلك تظهر في هذه الحالة خطوط سوداء في طيف الأشعة البيضاء، تدعى هذه الخطوط طيف امتصاص الجسم.

إن أهم مايلفت النظر في طيف الجسم هو أن تواتر الضوء يتغير على شكل قفزات من خط لآخر ضمن الطيف، وهذا يعني أن الجسم المتوهج لايشع جميع التواترات أو جميع الأشعة وحيدة اللون، بل هو يشع بعض الأشعة دون غيرها، ومايشعه الجسم الواحد من تواترات ضوئية يختلف عما تشعه الأجسام الأخرى. هذه الحقيقة التجريبية هي غير ماكانت تتوقعه النظرية الكهرطيسية الكلاسيكية. فاستناداً إلى هذه النظرية يجب أن تشع جميع الأجسام جميع الأشعة وحيدة اللون ويجب أن يكون طيف الجسم طيفاً مستمراً وليس طيفاً مكونا من خطوط طيفية منفصلة بعضها عن بعض. يجب أيضاً، استناداً إلى النظرية الكهرطيسية أن تستمر جميع الأجسام في الطبيعة في اصدار الأشعة لفترة معينة ثم تتلاشى، وذلك لأن

الالكترونات التي تدور حول النوى داخل المادة، لها تسارعات ويجب عليها بالتالي أن تشع باستمرار وتتناقص طاقتها بالتدريج إلى أن تنتهي بالسقوط على النواة وتتلاشى المادة. لكن التجربة والملاحظة اليومية تبينان أن المادة لاتشع دائماً، فهي لاتشع إلا إذا كانت في حالة تهيج. أما إذا كانت مستقرة غير متهيجة فإنها تبقى على حالها دون أن يطرأ عليها تغيير.

لقد استوجب التناقض بين الواقع وبين النظرية الكهرطيسية إعادة النظر في قوانين ومبادئ الفيزياء الكلاسيكية. لقد قام الفيزيائي نيلزبور بأول محاولة لتفسير كيفية تشكل طيف الهيدروجين عام ١٩١٣، واضطر من أجل ذلك إلى ادخال فرضيات جديدة وجريئة لم تكن معروفة في الفيزياء من قبل، ولم تتبين للناس أهمية هذه الفرضيات إلا بعد أن ظهر ميكانيك الكم، حيث بيّن شرودنغر أن فرضيات بور تنتج في الواقع عن الطبيعة الموجية للجسيمات المادية، وقبل أن ندرس نظرية بور في طيف الهيدروجين سنعرض هنا لبعض الخصائص الأخرى للطيف.

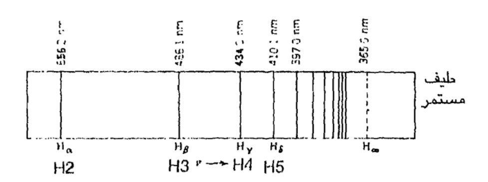
الحدود (Terms) وعلاقة بالمر:

تبين الدراسة التجريبية لطيوف العناصر والمركبات، أن تواترات الخطوط الطيفية تساوي الفروق بين مقادير خاصة بالمركب تدعى الحدود (Terms)، يمكن أن نرمز إليها بالرمز T_n. إن تواتر كل خط طيفي، ν ، في الطيف يساوي الفرق بين حدين من هذه الحدود:

$$\nu = T_{n1} - T_{n2} \qquad (١٩)$$

إن أبسط أنواع الطيوف هو طيف الهيدروجين. يبين الشكل (٥) جزءاً من هذا الطيف، تظهر فيه بعض الخطوط الطيفية H_2, H_3, H_4... إلخ في منطقة

الأشعة المرئية، كما يظهر فيه الطيف المستمر عند نهاية الطيف المنقطع (الخطي).



شكل (٥): جزء من طيف الهيدروجين

لقد وجد بالمر عام ١٨٨٥ أن تواترات الخطوط الطيفية في طيف الهيدروجين الذري تحقق العلاقة البسيطة التالية:

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad , \quad n_2 = 3, 4, 5, .. \qquad (٢٠)$$

حيث n_2 عدد تام موجب أكبر من2، و R ثابتة. تبين هذه العلاقة أن ν تساوي الفرق بين حدين الأول منهما هو $R / 2^2$ والثاني هو R / n_2^2، ومن أجل كل قيمة للعدد التام n_2، ($n_2 = 3, 4, 5, ..., \infty$) هناك خط طيفي مرئي. تبين العلاقة (٢٠) أيضاً أن الفرق بين تواتري خطين متتالين يتناقص كلما ازدادت قيمة n_2. وعندما تبلغ n_2 اللانهاية تنتهي سلسلة الخطوط الطيفية عند حدّ نهائي يصبح طيف الامتصاص بعده طيفاً مستمراً (الشكل ٥)، تدعى سلسلة الخطوط الطيفية هذه سلسلة بالمر.

بعد أن وضع بالمر العلاقة (٢٠) تبين أن هناك سلاسل طيفية أخرى في الطيف

الهيدروجيني تعطى تواترات الخطوط فيها بعلاقة مماثلة للعلاقة (٢٠) وهي:

$$\nu = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad ; n_2 > n_1 \qquad (٢١)$$

حيث n_1 عدد تام أيضاً. إن السلسلة التي يكون فيها $n_1 = 1$ تدعى سلسلة ليمان وتقع خطوطها المقابلة لـ $(n_2 = 2, 3, 4, ..., \infty)$ في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف. والسلسلة التي يكون فيها $n_1 = 3$ تدعى سلسلة باخن والسلسلة المقابلة لـ $n_1 = 4$ تدعى سلسلة براكيت، والمقابلة لـ $n_1 = 5$ هي سلسلة بفاند. تقع هذه السلاسل في المنطقة تحت الحمراء من الطيف.

تشبه المعادله (٢١) المعادلة (١٩)، وهي تبيّن أن تواتر أي خط طيفي يساوي الفرق بين حدين أولهما R / n_1^2 وثانيهما R / n_2^2. لم يتضح في البدء المعنى الفيزيائي لهذه الحدود إلا بعد أن وضع بور نظريته في ذرة الهيدروجين حيث تبين أن هذه الحدود تتعلق بمستويات طاقة ذرة الهيدروجين.

إن طيوف ذرات العناصر الأخرى هي أكثر تعقيداً من طيف ذرات الهيدروجين إلا أنه يمكن دائماً تمثيل تواتر كل خط طيفي في هذه الطيوف بالفرق بين حدّين من مجموعة حدود تتعلق بذرة العنصر المدروس (العلاقة ١٩). يمكن تفسير هذه الظاهرة استناداً إلى مبدأ انحفاظ الطاقة كما يلي: عندما تُصدر ذرة العنصر فوتوناً ضوئياً أو تمتصه فإن طاقتها تتغير بمقدار يساوي طاقة هذا الفوتون، أي:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (٢٢)$$

هذه العلاقة أساسية في علم الطيوف، وهي تبين أن تواتر الضوء الصادر أو الممتص يجب أن يكون مساوياً للفرق بين قيمتين أو حدّين:

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \qquad (٢٣)$$

وهذا يدل على أن الحدود المشار إليها بالعلاقة (١٩) تتعلق بقيم طاقة الذرة.

إذا أجرينا مطابقة بين العلاقتين (٢٣) و(٢١) نصل إلى العلاقة التالية:

$$\frac{E_n}{h} = \frac{R}{n^2} \qquad (٢٤)$$

مما يدل على أن طاقة ذرة الهيدروجين تأخذ القيم التالية:

$$E_n = \frac{R.\,h}{n^2} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (٢٥)$$

تظهر في هذه العلاقة الاعداد التامة ($n = 1.\ 2.\ 3.\ \ldots$) وهي تعني أن طاقة الذرة لاتتغير بشكل مستمر أثناء اصدار أو امتصاص الأشعة، خلافاً لما تنبأت به النظرية الكهرطيسية الكلاسيكية. لم يكن تفسير العلاقة (٢٥) أمراً سهلاً لأنه لم يكن بالإمكان اشتقاقها استناداً إلى مبادئ الفيزياء الكلاسيكية.

نظرية بور في ذرة الهيدروجين:

استخدم بور في نظريته نموذج رذرفورد للذرة، وضم إلى هذا النموذج بعض الفرضيات التي لم تكن معروفة في الفيزياء في ذلك الوقت، والتي وجد أن ادخالها أمر ضروري لاشتقاق علاقة تشبه العلاقة (٢٥). فلقد بيّن رذرفورد عام ١٩١١ أن الذرة تحوي نواة صغيرة الحجم تتركز فيها كتلة الذرة وشحنتها الموجبة، بينما تدور الالكترونات التي تحمل شحنات سالبة في الفضاء المحيط بالنواة داخل الذرة. ولقد اعتبر بور أن الالكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين يتحرك على مسارات دائرية حول النواة، وهو يخضع أثناء حركته إلى قوة جذب كولومية ناشئة عن الشحنة الموجبة للنواة. تساوي هذه القوة استناداً إلى قانون كولوم في الكهرباء

الساكنة إلى: $Ze^2 / 4\pi \varepsilon_0 r^2$ حيث e الشحنة العنصرية و r المسافة بين الالكترون والنواة، أو نصف قطر مسار الالكترون. وε_0 ثابتة قيمتها في جملة الوحدات الدولية (SI): $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$. تساوي الشحنة العنصرية في هذه الجملة إلى: $e = 1.601864 \times 10^{-19}$ كولوم. يخضع الالكترون أيضاً أثناء دورانه حول النواة إلى قوة مركزية قدرها $m v^2 / r$ حيث m كتلة الالكترون، و v سرعته الدورانية الخطية. تتوازن القوة المركزية هذه مع القوة الكولومية، أي:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 . r^2} \qquad (٢٦)$$

Z هي العدد الذري ويساوي في ذرة الهيدروجين: $Z = 1$. نستنتج من العلاقة السابقة نصف قطر مسار الالكترون:

$$r = \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 m v^2} \qquad (٢٧)$$

إن الطاقة الكلية الداخلية لذرة الهيدروجين E تساوي مجموع الطاقة الحركية T، للالكترون وطاقته الكامنة V (طاقة الموضع) في حقل النواة، أي:

$$E = T + V \qquad (٢٨)$$

تساوي الطاقة الحركية للالكترون إلى:

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r}\right) \qquad (٢٩)$$

حيث استعنا هنا بالعلاقة (٢٦). أما الطاقة الكامنة (طاقة الموضع) V فتساوي إلى:

$$V = -\frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} \quad (٣٠)$$

هكذا نرى أن الطاقة الكلية E تساوي :

$$E = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} - \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} \quad (٣١)$$

من المفيد الآن أن نحسب الطاقة الكلية بتابعية العزم الزاوي للالكترون، M ، حيث : $M = m v r$ نضرب طرفي المساواة (٢٦) بـ $m r^2$ فنحصل على :

$$\frac{m^2 r^2 v^2}{r} = \frac{m Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0}$$

أو :

$$\frac{M^2}{r} = \frac{Z e^2 m}{4 \pi \varepsilon_0}$$

تعطي هذه المعادلة r بتابعية M :

$$r = \frac{4 \pi \varepsilon_0 M^2}{Z e^2 . m} \quad (٣٢)$$

نعوض r من هذه المعادلة في (٣١) فنجد :

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 . m}{(4\pi\varepsilon_0)^2 . M^2} \quad (٣٣)$$

لقد قارن بور هذه النتيجة مع المعادلة (٢٥) فأوحت له هذه المقارنة بأن يفترض أن العزم الزاوي M يتناسب مع عدد تام m . وأن ثابتة التناسب يجب أن تحتوي على الثابتة h . لهذا افترض أن العزم الزاوي للالكترون على مداره هو أمثال صحيحة من المقدار $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ، أي :

$$M = n\hbar \quad , \quad n = 1, 2, ... \quad (٣٤)$$

هذه هي الفرضية الجديدة والأساسية في نظرية بور . إذا عوضنا M في المعادلة (٣٣) نحصل على العلاقة التالية :

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 . n^2 \hbar^2} = -\frac{m Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (٣٥)$$

إذا قارنا هذه العلاقة مع (٢٥) نستنتج أن الثابتة R (وتدعى ثابتة ريدبرغ) تساوي :

$$R = \frac{m Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \quad (٣٦)$$

وذلك في جملة الواحدات الدولية(SI). إن أبعاد R هي مقلوب الزمن ، لذلك تقاس R بمقلوب الثانية (s^{-1}) .

تطبيق عددي :

إذا وضعنا $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg و $e = 1.602 \times 10^{-19}$ coul. و

تشير n) $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ coul^2. / n. m^2 و $h = 6.625 \times 10^{-34}$ J. s هنا
إلى نيوتن و، m إلى متر)، و $Z = 1$، نجد:

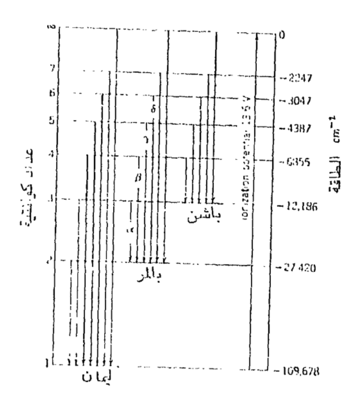
$$R = 3.29 \times 10^{15}\ s^{-1} \qquad (٣٧)$$

تتفق هذه القيمة لـ R مع القيمة التجريبية.

إن فرضية بور الممثلة بالعلاقة (٣٤) تعني أن العزم الزاوي للالكترون في الذرة لايمكن أن يأخذ سوى قيماً محددة. فهذا المقدار لاتتغير قيمته بشكل مستمر، بل بشكل متقطع، أو على شكل قفزات. وبما أن الطاقة الكلية تتعلق بالعزم الزاوي (العلاقة ٣٣) ينتج من ذلك أن طاقة ذرة الهيدروجين تأخذ قيماً محددة، كما هو واضح من العلاقة (٣٥). لم يستطع بور أن يعلل هذه الفرضية استناداً إلى الميكانيك الكلاسيكي، ولكن سنرى فيما بعد أن فرضية بور تنتج بشكل طبيعي عن الخصائص الموجية للجسيمات مثل الالكترونات في الذرة.

نستطيع الآن أن نُفسر كيف تتشكل الخطوط الطيفية في طيف الهيدروجين. يُبين المخطط على الشكل (٦) قيم طاقة ذرة الهيدروجين المحسوبة من (٣٥) بعد وضع n مساوية إلى 1 ,2 ,3... وهكذا إلى $n = \infty$. تمثل هذه القيم على محور للطاقة ويرسم أمام كل قيمة منها خط مستقيم. تشكل المستقيمات الناتجة مايسمى عادة مستويات الطاقة. تتقارب المسافة بين المستويات كلما كبرت قيمة n.

عندما تنخفض طاقة ذرة الهيدروجين المتهيجة من أحد المستويات العليا إلى المستوى الأول $(n = 1)$ فإنها تصدر خطاً طيفياً يقع في سلسلة ليمان، في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف. وعندما تنخفض طاقة ذرة الهيدروجين من أحد المستويات العليا إلى المستوى الثاني $(n = 2)$ فإنها تصدر خطاً طيفياً يقع في سلسلة بالمر في المنطقة المرئية من الطيف (انظر الشكل ٦).



شكل (٦) : مستويات طاقة ذرة الهيدروجين

تمثل الخطوط الشاقولية الانتقالات بين مستويات الطاقة المقابلة للخطوط الطيفية في السلاسل المختلفة .

الخط المنقط الشاقولي يمثل طرف السلسلة الذي يفصل بين الطيف الخطي والطيف المستمر .

طاقة تأين ذرة الهيدروجين:

تدعى الطاقة اللازمة لفصل الالكترون من الذرة طاقة التأين. إن الطاقة

اللازمة لفصل الالكترون من ذرة الهيدروجين بدون سرعة ابتدائية تساوي الفرق بين طاقة المستوى الأولى ($n = 1$) وطاقة المستوى الأخير ($n = \infty$). لكن طاقة المستوى الأخير تساوي الصفر، وهذا يعني أن طاقة تأين ذرة الهيدروجين تساوي في الواقع طاقة المستوى الأول. تساوي هذه الطاقة طاقة الخط الطيفي الأخير في سلسلة ليمان والذي يفصل سلسلة ليمان عن منطقة الطيف المستمر (13.6 eV).

إن سبب وجود الطيف المستمر هو أن الالكترون الذي ينفصل عن الذرة يتحرك بطاقة حركية تساوي الفرق بين طاقة الفوتون ومستوى الطاقة الأول:

$$T = h\nu - E_1 \qquad (٣٨)$$

ولما كانت الطاقة الحركية غير مكممّة، أي يمكن أن تتغير بشكل مستمر خارج ذرة الهيدروجين، فإن ذرات الهيدروجين تمتص جميع الفوتونات التي تزيد طاقتها على E_1 فينشأ الطيف المستمر.

قيمة نظرية بور:

على الرغم من نجاح نظرية بور في تفسير طيف الهيدروجين فإنها لم تستطع تفسير طيوف العناصر الأخرى تفسيراً دقيقاً. إن نقطة الضعف في هذه النظرية هي أنها أدخلت فرضيات جديدة وغريبة ضمن بناء الميكانيك الكلاسيكي. وقد تبين فيما بعد أن هذا العمل ليس كافياً لتفسير جميع الظواهر الفيزيائية التي عجزت الفيزياء الكلاسيكية عن إيجاد تفسيرات لها تنسجم مع المبادئ والقوانين المعروفة، مما أدى إلى إعادة النظر في المفاهيم والمبادئ الأساسية في الفيزياء وإلى صوغ مبادئ ومفاهيم جديدة، الأمر الذي أدى إلى نشوء ميكانيك الكم.

أسئلة وتمارين الفصل الثاني:

١- ماهو شكل طيف اشعاع الجسم الأسود وبماذا يختلف عن توقعات النظرية الكهرطيسية الكلاسيكية؟ .

٢- اشرح الفعل الكهرضوئي وبين خصائصه الرئيسية، وكيف يمكن تفسيره على افتراض أن الضوء مكون من فوتونات .

٣- اشرح فعل كومتون، واذكر العلاقة التي تعطي تواتر الفوتون المتشتت بتابعية زاوية التشتت . على ماذا يُستدل من فعل كومتون؟ .

٤- اشرح مبدأ عمل المطياف وبين كيف يمكن الحصول على طيف اصدار الجسم تجريبياً. مامعنى الخطوط الطيفية، وماهو الفرق بين طيف الاصدار وطيف الامتصاص، وماهي الصعوبات التي واجهتها النظرية الكهرطيسية في تفسير الطيف؟ .

٥- ماهي الحدود الطيفية، وماهي علاقة بالمر؟ .

٦- اذكر الفرضية الأساسية في نظرية بور في ذرة الهيدروجين ثم استخرج العلاقة التي تعطي مستويات طاقة ذرة الهيدروجين . ارسم مخطط مستويات الطاقة واشرح كيف تتشكل الخطوط الطيفية في سلسلة ليمان وسلسلة بالمر .

٧- ماهو تعريف طاقة التأين؟ بين كيف يمكن قياس طاقة تأين ذرة الهيدروجين استناداً إلى طيف الهيدروجين؟ .

٨- ماهي قيمة نظرية بور؟ .

٩- عددّ أوجه الشبه بين خصائص الجسيمات المادية، وخصائص الأمواج،

وماهي أوجه الخلاف بينهما؟

حل التمارين التالية:

١- احسب طاقة الفوتون الذي طول موجته $5890\ A^\circ$ (انغستروم= $A^\circ = 10^{-8}cm$)وذلك بالوحدات التالية: أ - الكترون فولط، ب - جول، ج - كيلو كالوري/ مول، علماً بأن ثابتة بلانك h تساوي: $h = 6.625 \times 10^{-34}$ Joules. s وسرعة الضوء تساوي $c = 3 \times 10^8\ m.\ s^{-1}$

ماهي كمية حركة الفوتون السابق في جملة الواحدات الدولية (SI)؟.

٢- تسلط على معدن الصوديوم الموجود في حجيرة كهرضوئية أشعة تواترها يتغير بالتدريج، فتنطلق الالكترونات وتسير في دارة كهربائية مغلقة. تقاس طاقة الالكترونات المنطلقة بتطبيق جهد كهربائي معاكس، V، حتى ينعدم تيار الالكترونات (انظر في الشكل ٢ من الفصل ٢). تعطى التجربة النتائج التالية:

$\nu\ (s^{-1})$	V(فولط)
8194×10^{11}	0.382
9600×10^{11}	0.950

ارسم تحولات V بتابعية التواتر ν. استنتج قيمة ثابتة بلانك، علماً بأن شحنة الالكترون تساوي: $e = 1.602 \times 10^{-19}$ coul.

(الجواب: $h \cong 1.602 \times 10^{-34} J.\ s$) استنتج أيضاً قيمة تواتر العتبة لمعدن الصوديوم وقيمة تابع العمل (الشغل) ϕ.

٣- إذا كانت طاقة الفوتون الوارد، في فعل كومتون (انظر الشكل ٣ من هذا

الفصل) تساوي: $\varepsilon = 3\ eV$ ، فما هي طاقة الفوتون الذي يتشتت بزاوية α، تساوي $30°$. كتلة الالكترون السكونية تساوي: $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} kg.$ وسرعة الضوء تساوي : $c = 3 \times 10^8\ m.\ s^{-1}$.

[الجواب : $\varepsilon^1 = \dfrac{1}{\dfrac{1 - \cos\alpha}{m_0\, c^2} + \dfrac{1}{\varepsilon}} \cong 2.996\ (eV)$]

٤ – أ – ماهي أكبر قيمة لتغير طول موجة الفوتون الوارد (أي $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$) في فعل كومتون، ومتى يحصل هذا التغير؟ .

[الجواب: أكبر قيمة= $\Delta\lambda = 0.0484815\ A°$] .

ب – ماهو مقدار تغير طاقة الفوتون الوارد المقابل لأكبر قيمة لـ $\Delta\lambda$ بفرض أن طاقة الفوتون الوارد كانت $\varepsilon = 3\ eV$.

[الجواب : $\Delta\varepsilon = \dfrac{\Delta\lambda.\ \varepsilon'.\ \varepsilon}{h\,c} \cong \dfrac{\Delta\lambda.\ \varepsilon^2}{h\,c} = 0.35 \times 10^{-4}\ eV$]

جـ – ماهي الطاقة الحركية للالكترون المنطلق في هذه الحالة؟ وماهي قيمة الزاوية β التي يصنعها متجه كمية حركة الالكترون مع منحى حركة الفوتون الوارد؟

[الجواب: $\beta = 0$]

٥– ماهو طول موجة الخط الطيفي الواقع في نهاية سلسلة بالمر في طيف الهيدروجين الذري؟ .

$$\left[\lambda_{\infty} = \frac{c}{\nu_{\infty}} = \frac{4c}{R}\ ,\ \nu_{\infty} = R\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{\infty}\right] = \frac{R}{4}\ :\ \text{الجواب}\right]$$

٦- احسب انصاف أقطار مدارات الالكترون في ذرة الهيدروجين استناداً إلى نظرية بور وذلك من أجل $n = 1$ و $n = 2$.

[الجواب : $r_1 = 0.529\ A°\ ,\ r_2 = 2.116\ A°$]

٧- اشتق العلاقة (١٧) من العلاقات (١٢) و (١٣) و(١٥) و(١٦) الواردة في الفصل ٢.

[ملاحظة: احذف الزاوية β من (١٥) و(١٦) ثم عوض $m^2\ v^2$ من المعادلة الناتجة وكذلك $(E =)\ m\ c^2$ من المعادلة (١٣) في (١٢) وبسط المعادلة النهائية].

الفصل الثالث

الطبيعة الموجية للمادة ومعادلة شرودنغر

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- بيان العلاقة بين الخصائص الموجية والخصائص الجسيمية للضوء والمادة ومعرفة علاقة دوبروغلى.

٢- دراسة مبدأ اللاحتمية وماذا يتضمنه من معان فيزيائية لاسيما مفهوم الاحتمال.

٣- استنتاج معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم، والاستفادة من ذلك في توضيح بعض المفاهيم مثل الاحتمالات وعدم التعيين (الأخطاء المحتملة) ومستويات الطاقة، وبيان أهم خصائص توابع الموجة.

٤- اكتساب الطالب قدرة على الربط بين المفاهيم الفيزيائية والمفاهيم الرياضية من خلال دراسة حركة الجسيم في حفرة كمون (جهد) وفي صندوق ومن خلال دراسة خصائص توابع الموجة.

الطبيعة الموجية للجسيمات وعلاقة دوبروغلى:

رأينا فيما سبق أن الضوء له خصائص موجية تظهر في بعض الظواهر مثل التداخل والانعراج والاستقطاب وخصائص جسيمية تظهر في ظواهر أخرى مثل الفعل الكهرضوئي وفعل كومتون، ويعتبر الضوء مكوناً من فوتونات لكل منها طاقة تساوي $\varepsilon = h\nu$ وكمية حركة تساوي: $P = \frac{h\nu}{c} = \hbar K$ حيث ν تواتر الضوء و h ثابتة بلانك، و K متجه الموجة $(K = 2\pi / \lambda)$، إن هاتين العلاقتين تربطان في الواقع الخاصة الموجية للضوء الممثلة بالتواترν، أو طول الموجة λ، بالخاصة

الجسيمية الممثلة بالطاقة ε وكمية الحركة P . لكن إذا كان للفوتونات خصائص موجية وخصائص جسيمية فهل يكون للجسيمات المادية بصورة عامة خصائص موجية إلى جانب خصائصها الجسيمية أيضاً؟ .

لقد توقع الفيزيائي لويس دوبرغلى (L. de Broglie) عام ١٩٢٤ أن يكون للجسيمات المادية خصائص موجية تشبه خصائص الفوتونات وقد استنتج من دراسته المقارنة لمختلف خصائص الجسيمات وخصائص الضوء، إن طول موجة الجسيم λ يجب أن يكون مرتبطاً بكمية حركته P بواسطة العلاقة التالية :

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m\,v} \qquad (١)$$

حيث h ثابتة بلانك و m كتلة الجسيم و v سرعته. تدعى الموجة المرتبطة بالجسيم الموجة البروغلية، كما تدعى العلاقة السابقة علاقة دوبرغلى وهي تكتب أيضاً على النحو التالي :

$$P = \frac{h}{\lambda} = \hbar\,\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar\,K \qquad (٢)$$

حيث K هو متجه الموجة البروغلية المرتبطة بالجسيم .

لقد تحققت توقعات دوبرغلى عام ١٩٢٧ حيث استطاع دافيسون وجرمر الحصول على حلقات انعراج بواسطة حزمة الكترونات ذات طاقة قليلة بعد انعكاسها على بلورة من النيكل، كما تبين أن طول موجة الالكترونات الذي قيس بالتجربة يساوي الطول المحسوب من العلاقة (١)، (انظر التمرين ١ في آخر هذا الفصل).

لقد كان اكتشاف الخصائص الموجية للجسيمات فاتحة عهد جديد في العلم

وهو عهد ميكانيك الكم، ونذكر منذ الآن أن السلوك الموجي للجسيمات المادية هو السبب في وجود الظواهر الفيزيائية العديدة التي عجزت الفيزياء الكلاسيكية عن تفسيرها.

مبدأ اللاحتمية وعلاقات الارتياب:

من النتائج المباشرة للخصائص الموجية - الجسمية للضوء والمادة ظهور مبدأ اللاحتمية أو الارتياب: (uncertainty principle) وهو يستند إلى مايلي: خلافاً لما هو مألوف في الفيزياء الكلاسيكية لايمكن قياس بعض المقادير الفيزيائية الخاصة بالجسيم قياساً دقيقاً (بدون أخطاء) دون إحداث خلل في قيم بعضها الآخر. فقياس مقدار فيزيائي ما يتطلب اجراء تجربة ضمن ظروف فيزيائية محددة من شأنها أن تحدث تغييرات في المقادير الأخرى مما يجعل معرفة قيم هذه المقادير التي كانت عليها قبل القياس، أمراً مستحيلاً، ولكن يمكن تقدير هذه القيم تقديراً يتضمن أخطاء محتملة. يمكن التعبير عن مبدأ اللاحتمية على النحو التالي: عند تعيين مكان جسيم وكمية حركته في آن واحد (أي في تجربة واحدة) فإنه لابد من وقوع خطأ في هذا التعيين. هذا الخطأ ليس ناتجاً عن عيب في أجهزة القياس بل هو ناتج عن الخصائص الجسيمية - الموجية للضوء والمادة وعن التفاعل بين الجسيم ووسيلة القياس. ولقد بيّن هيزنبورغ أن جداء (حاصل ضرب) الخطأ المرتكب في تعيين كمية حركة الجسيم، في الخطأ المرتكب في تعيين الموضع هو دائماً أكبر أو يساوي $\hbar$:

$$\Delta P_x . \Delta x \geq \hbar$$

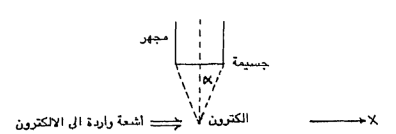
$$\Delta P_y . \Delta y \geq \hbar \qquad (٣)$$

$$\Delta P_z . \Delta z \geq \hbar$$

تُبيّن هذه العلاقات حدود الدقة التي يمكن الوصول إليها في قياس الموقع وقياس كمية الحركة وهي تعني أنه لدى تعيين موضع الجسيم، فإن مانستطيع تحديده هو حجم صغير يساوي إلى $\Delta x. \Delta y. \Delta z$ يحيط بنقطة ما في الفضاء، بحيث يكون الجسيم داخل هذا الحجم، والأخطاء المحتملة في هذه الحالة في تعيين قيم مركبات كمية الحركة تتحدد بالعلاقات (٣). تدعى هذه العلاقات: علاقات الارتياب لهيزنبورغ. تبيّن هذه العلاقات أنه إذا حاولنا أن نحدد موقع الجسيم بدقة كبيرة وبدون أخطاء، أي إذا حاولنا أن نجعل $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$ فإنه يتعذر علينا حينئذ أن نعلم ماهي قيمة كمية حركته، لأن الأخطاء ΔP_x و ΔP_y و Δz تصبح لانهائية.

يمكننا أن نصل إلى علاقات الارتياب (٣) بشكل مبسط من خلال تصور التجربة التالية، كما فعل هيزنبورغ: لنفرض أننا نريد تعيين مكان الكترون في لحظة معينة. إن الطريقة الوحيدة هي أن نستعين بمجهر (ميكروسكوب) نراقب به مكان الالكترون ونعيّن إحداثياته ولابد هنا من أن نسلط ضوءاً على الالكترون. إن القوة الفاصلة، أي أصغر مسافة بين نقطتين يمكن التمييز بينهما بواسطة المجهر تساوي $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$، حيث λ طول موجة الضوء المستخدم في التجربة، وα هي زاوية فتحة جسيمية المجهر (شكل ١)، تساوي القوة الفاصلة للمجهر الخطأ المرتكب في تحديد موضع الالكترون لأنها تساوي أصغر طول يمكن رؤيته بالمجهر، إذن نكتب أن: $(\Delta x = \lambda / (2 \sin \alpha))$. قد يتبادر إلى الذهن أنه يمكن الاقلال من هذا الخطأ باستخدام طول موجة صغير، ولكن هنا تنشأ مشكلة جديدة سببها فعل كومتون. فعندما يصطدم الفوتون بالالكترون يفقد الفوتون جزءاً من طاقته وكمية

حركته ويكتسب الالكترون طاقة وكمية حركة بدءاً من السكون.



شكل (١): تحديد موقع الكترون بواسطة المجهر

إن مركبة كمية حركة الالكترون باتجاه المحور $\overrightarrow{ox}$ (شكل ١) هي:

$$P_x = \frac{h}{c}\left(\nu_0 - \nu \cos \theta\right) \qquad (٤)$$

حيث ν_0 تواتر الفوتون الوارد و ν تواتر الفوتون المتشتت و θ زاوية التشتت.
إن ν أصغر من ν_0 ، ولكن لنفرض للتبسيط أن $\nu_0 \equiv \nu$ ، ونكتب:

$$P_x = \frac{h}{\lambda}\left(1 - \cos \theta\right) \qquad (٥)$$

إننا لانعلم بالضبط قيمة الزاوية θ (زاوية التشتت) التي يدخل بها الفوتون بعد اصطدامه بالالكترون داخل جسيمية المجهر (من دون هذا الفوتون لايمكن رؤية الالكترون). لكننا نستطيع القول أن θ محصورة حتماً بين $(90 - \alpha)$ و $(90 + \alpha)$. هذا يعني استناداً إلى العلاقة (٥) أن قيمة P_x لاتتعين معنا بدقة، وكل مانستطيع قوله هنا أنها تقع في المجال التالي:

$$\frac{h}{\lambda}\left(1-\sin\alpha\right) \le P_x \le \frac{h}{\lambda}\left(1+\sin\alpha\right) \qquad (٦)$$

أي بعبارة أخرى :

$$P_x = \frac{h}{\lambda} \pm \frac{h}{\lambda}\sin\alpha \qquad (٧)$$

هذا يعني أن مجال عدم التعيين (أو الخطأ) هو من رتبة : $\frac{2h}{\lambda}\sin\alpha$ ، إذا ضربنا هذا المقدار بقيمة Δx نحصل على :

$$\Delta P_x .\ \Delta x = \left(\frac{2h}{\lambda}\sin\alpha\right)\frac{\lambda}{2\sin\alpha} = h \qquad (٨)$$

أي أن الجداء Δx. ΔP_x هو من رتبة ثابتة بلانك h . إن التعريف الرياضي الدقيق للخطأ المحتمل في القياس يستند إلى نظرية الاحتمالات، وتبين الدراسة الرياضية أن جداء الخطأين ΔP_x و Δx يُعطى بالعلاقة (٣)، إلا أننا لن ندخل هنا في التفصيلات الرياضية.

نرى مما سبق أنه من الصعب قياس موقع الالكترون ومعرفة كمية حركته معرفة دقيقة وبدون أخطاء محتملة، وهذا ناتج عن طبيعة الجسيمات والفوتونات وعن الشروط التجريبية التي لايمكن التخلص من تأثيرها في نتائج القياس.

لاتقتصر علاقات الارتياب على الأخطاء المحتملة في قياس الموقع وكمية الحركة بل هي تشمل أيضاً الأخطاء المحتملة في قياس مقدار تغير طاقة جسيم ومقدار الفترة الزمنية التي يحصل فيها هذا التغير :

$$\Delta t.\ \Delta\left(E_2 - E_1\right) \ge \hbar \qquad (٩)$$

حيث $\left(E_2 - E_1\right)$ مقدار تغير طاقة الجسيم من القيمة E_1 إلى القيمة E_2 ، و $\Delta\left(E_2 - E_1\right)$ هو الخطأ المحتمل في قياس هذا التغير، بينما Δt هو الخطأ

المحتمل في قياس الفترة الزمنية التي حصل فيها التغير.

لقد أدّت علاقات الارتياب ومبدأ اللاحتمية إلى إدخال تغييرات هامة وأساسية في مفاهيم فيزيائية كثيرة مثل مفهوم المسار أو المدار. عند دراسة حركة الالكترون مثلاً داخل الذرة لانستطيع أن نحدد مساره وكمية حركته بدقة مطلقة كما هي الحال في نظرية بور، لكننا نحدد منطقة احتمال وجود الالكترون حول النواة عندما يكون له كمية حركة أو عزم زاوي معين، يدعى مكان احتمال وجود الالكترون: مدار الالكترون، فالمدار، من الآن فصاعداً، لم يعد مساراً محدداً، بل هو مكان له حجم. يتحدد حجم هذا المكان وشكله بقيم احتمال وجود الالكترون في مختلف الأماكن. يُعبرّ في الحالة العامة، عن احتمال وجود جسيم في عنصر حجم قدره: $dv = dx.\ dy.\ dz$ يحيط بنقطة معينة M إحداثياتها $(x,\ y,\ z)$ بالمقدار التالي:

$$\psi^2\ (M)\ dv = \psi^2\ (x, y, z)\ dx\ dy\ dz \qquad (١٠)$$

حيث $\psi\ (x, y, z)$ تابع (دالة) تختلف قيمته من نقطة لأخرى في الفضاء، وهو يتعلق بحالة الجسيم المدروس. يُدعى مربع هذا التابع أي ψ^2، كثافة الاحتمال. سنرى فيما بعد أن التابع ψ هو تابع موجة (أي تابع دوري يمثل موجة الجسيم). وبما أن الجسيم لابد أن يكون موجوداً في حيّز ما من الفضاء فإن مجموع احتمالات وجوده في مختلف نقاطء الفضاء لابد أن يكون مساوياً الواحد، أي:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2\ (x, y, z)\ dx\ dy\ dz = 1 \qquad (١١)$$

نعرّف مدار الالكترون في الذرة على هذا الأساس بأنه المكان الذي يكون احتمال وجود الالكترون فيه أعظمياً وذلك عندما تكون له طاقة معينة وعزم زاوي

معين.

معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن:

بعد أن علمنا أن للجسيمات المادية خصائص موجية، من الطبيعي أن ندرس حركة هذه الجسيمات وكأنها أمواج تنتقل في الفضاء، لنفترض إذن أن جسيماً يتحرك على محور $\overrightarrow{ox}$ بسرعة منتظمة، أي أن طاقته الحركية ثابتة. نعتبر الجسيم هنا في حالة استقرار، بمعنى أنه لايتبادل الطاقة مع الوسط الخارجي. إن السعة في تابع (دالة) الموجة الطبيعية لهذا الجسيم هي حل لمعادلة الموجة غير التابعة للزمن (المعادلة ٢٦، الفصل ١):

$$\frac{d^2 \psi(x)}{d x^2} + K^2 \psi(x) = 0 \, , \, K^2 = \frac{\omega^2}{v^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \qquad (١٢)$$

حيث ψ هي السعة في تابع الموجة. نحسب الآن K^2 بتابعية طاقة الجسيم.

إن الطاقة الحركية للجسيم تساوي: $E = P^2 / 2m$ حيث P كمية حركة الجسيم: إذا استعنا الآن بعلاقة دوبرغلي (١)، نكتب:

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \qquad (١٣)$$

أي:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m.E} \qquad (١٤)$$

إذا عوضنا الآن قيمة λ^2 في عبارة K^2 (المعادلة ١٢) نجد:

$$K^2 = \frac{(2\pi)^2 \; 2mE}{h^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad (١٥)$$

حيث وضعنا $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ نعوض K^2 في (١٢) فنحصل على معادلة الموجة

التالية:

$$\frac{d^2 \psi (x)}{d x^2} + \frac{2 m . E}{\hbar^2} \psi (x) = 0 \qquad (١٦)$$

تُدعى هذه المعادلة التفاضلية: معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم طليق، وحلولها الخاصة هي سعات الموجات الطبيعية للجسيم.

إذا كان الجسيم يتحرك في مجال قوة ما وكانت له طاقة كامنة (أي طاقة موضع) V فإن طاقته الكلية في هذه الحالة تكون مساوية إلي مجموع طاقتيه الحركية والكامنة:

$$E = \frac{P^2}{2 m} + V \qquad (١٧)$$

إذا استعنا بعلاقة دوبرغلي مرة أخرى نكتب:

$$\frac{P^2}{2 m} = E - V = \frac{h^2}{2 m \lambda^2}$$

أي:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2 m (E - V)} \qquad (١٨)$$

نعوّض λ^2 في عبارة K^2 (١٢) فنجد:

$$K^2 = \frac{2 m (E - V)}{\hbar^2} \qquad (١٩)$$

إن معادلة الموجة للجسيم فى هذه الحالة تصبح على الشكل التالي:

$$\frac{d^2 \psi (x)}{d x^2} + \frac{2 m (E - V)}{\hbar^2} \psi (x) = 0 \qquad (٢٠)$$

وهي معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم يتحرك في حقل قوة خارجية

وله طاقة كامنة V تتعلق قيمتها بموضعه، أي $V = V(x)$.

إذا كان الجسيم يتحرك في فضاء ذي ثلاثة أبعاد تأخذ معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن الشكل التالي:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi(x, y, z) = 0 \qquad (٢١)$$

حيث ∇^2 هو مؤثر (operator) لابلاس:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (٢٢)$$

و V هي الطاقة الكامنة وتتعلق بموقع الجسيم: $V = V(x, y, z)$.

تدعى حلول معادلة شرودنغر، التي هي التوابع أو السعات ψ، توابع الموجة غير التابعة للزمن أو اختصاراً: توابع الموجة. إن تابع الموجة ψ للجسيم هو تابع دوري يساعد على دراسة حالة الجسيم وحساب طاقته وكمية حركته وخصائصه الأخرى، كما سنبين ذلك فيما بعد.

المعنى الاحتمالي لتابع الموجة:

إن المناطق في الفضاء التي يكون فيها التابع ψ معدوماً لايتواجد فيها الجسيم، وإذا كان ψ تابعاً حقيقياً (غير عقدي) فإن قيمة مربعه ψ^2 تتناسب مع كثافة الاحتمال، بمعنى أن قيمة ψ^2 في نقطة ما تتناسب مع احتمال وجود الجسيم في تلك النقطة، وإذا كان تابع الموجة عقدياً فإن الجداء $\psi^*\psi$ له قيمة حقيقية (غير عقدية) تتناسب مع كثافة الاحتمال. إن التابع ψ^* هو التابع المرافق لـ ψ. نكتب في الحالة العامة أن كثافة الاحتمال، ρ تتناسب مع $\psi^*\psi$ أي:

$$\rho = c\,\psi^*\psi \qquad (٢٣)$$

ولكي نحسب قيمة ثابت التناسب c نتذكر أن تكامل كثافة الاحتمال على كل الفضاء يجب أن يكون مساوياً للواحد، أي:

$$\int\int\int \rho\, d\,v = c \int\int\int \psi^* \psi \; dx\, dy\, dz = 1$$

إذن:

$$c = \frac{1}{\int\int\int \psi^* \psi\, dv}\,, \qquad dv = dx\, dy\, dz$$

نعوض في (٢٣) فنحصل على:

$$\rho = \frac{\psi^* \psi}{\int\int\int \psi^* \psi \; d\,v}\,, \qquad (٢٤)$$

إذا كان التكامل في مقام الكسر مساوياً الواحد، نقول أن التابع ψ منظم، وتصبح كثافة الاحتمال مساوية إلى:

$$\rho = \psi^* \psi \qquad (٢٥)$$

ويكون لدينا:

$$\int\int\int \psi^* \psi\, d\,v = 1 \qquad (٢٦)$$

وهي تعميم للعلاقة (١١) التي ورد ذكرها في صدد الحديث عن الاحتمالات. إذا كان ψ تابعاً حقيقياً يكون$\psi = \psi^*$، والعلاقة السابقة تأخذ الشكل التالي:

$$\int\int\int \psi^2\, d\,v = 1 \qquad (٢٧)$$

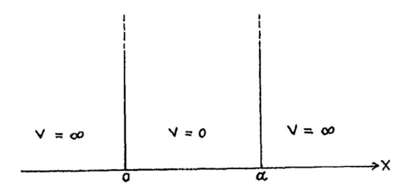
وهي نفس العلاقة (١١)

بما أن التابع ψ له علاقة باحتمال وجود الجسيم في مختلف نقاط الفضاء، ولما كان احتمال وجود الجسيم في أي نقطة من نقاط الفضاء له قيمة محدودة (قد تكون صفراً)، فهذا يعني أن التابع ψ يجب أن يكون ذا قيمة محدودة في كل نقطة، وأن تكون له قيمة واحدة في النقطة الواحدة، وأن يكون مربعه (أو $\psi^*\psi$) قابلاً للتكامل وأن تكون قيمة التكامل محدودة (ليست اللانهاية).

هناك حلول عديدة لمعادلة شرودنغر ولكن ليست جميعها حلولاً ذات معنى فيزيائي احتمالي. إن الحلول المقبولة فيزيائياً هي الحلول التي تتوفر فيها الشروط المذكورة، وسنفترض في البحوث القادمة أن توابع الموجة تحقق هذه الشروط.

تطبيق، دراسة حركة جسيم في حفرة كمون، (حفرة جهد):

لنفرض أن جسيماً يتحرك على المحور $\overrightarrow{ox}$ بين نقطتين O ، a (شكل ٢).



شكل (٢) جسيم في حفرة كمون

سنفرض أن الجسيم لايستطيع أن يتخطى النقطة a إلى اليمين، ولايتخطى

النقطة O إلى اليسار. يحصل هذا الأمر إذا لم تكن هناك أية قوة خارجية تؤثر في الجسيم عندما يكون بين النقطتين O و a بينما توجد قوة لانهائية خارج المجال (a و O) تؤثر في الجسيم وتمنعه من الخروج منه. بتعبير آخر، إذا كان الكمون معدوماً بين النقطتين O و a وكان يساوي اللانهاية خارج المجال (a و O) فإن القوة التي تؤثر في الجسيم عندما يحاول أن يتخطى إحدى النقطتين O أو a تكون مساوية إلى اللانهاية، لأن القوة تساوي: $F = - dV / dx$ وقيمة dV حول النقطة O أو a تساوي اللانهاية. إن جهة القوة F هي إلى داخل المجال (a و O) (إشارة F من خلاف إشارة dx) فكأن الجسيم يصطدم عند النقطة O أو a بقوة كبيرة (أو بحاجز) تعيده إلى داخل المجال (a و O). لهذا يقال أنه يوجد جدار للكمون عند كل من النقطتين O و a. إن المنحني الذي يمثل تحولات الكمون على طول المحور $\overrightarrow{ox}$ له شكل حفرة عرضها a وعمقها اللانهاية، لذلك يُدعى هذا المنحني حفرة الكمون، وهي حفرة لايستطيع الجسيم الخروج منها.

إن معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن للجسيم داخل الحفرة هي (المعادلة ١٦):

$$\frac{d^2 \psi(x)}{d x^2} + \frac{2 m . E}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \qquad (٢٨)$$

نريد الآن أن نفتش عن الحلول الخاصة لهذه المعادلة التفاضلية والتي تحقق بعض الشروط الحدّية. يجب أن تكون قيمة تابع الموجة معدومة خارج المجال(a و O) وعند طرفيه، وذلك لأن الجسيم لايستطيع أن يخرج من حفرة الكمون كما ذكرنا أعلاه، لذلك فإن احتمال وجوده عند أطراف المجال أو خارجه هو احتمال معدوم، وهذا يعني أن قيمة ψ في تلك الأماكن معدومة. نعبر عن ذلك بالعلاقتين

التاليتين:

$$\psi(0) = 0 \quad , \psi(a) = 0 \tag{٢٩}$$

إن الحل الخاص للمعادلة (٢٨) هو من الشكل التالي:

$$\psi(x) = B\cos(Kx + \delta) \quad , \quad K = \sqrt{\frac{2\,m\,E}{\hbar^2}} \tag{٣٠}$$

δ, B ثابتتا التكامل. يمكن تعيين قيمة δ استناداً إلى الشروط الحدّية (٢٩). إن الشرط $\psi(0) = 0$ يؤدي إلى $\cos\delta = 0$، أي $\delta = \pi / 2$، مما يجعلنا نكتب التابع ψ على الشكل التالي:

$$\psi(x) = B\cos\left(K\,x + \frac{\pi}{2}\right) = B\sin(K\,x) \tag{٣١}$$

أما الشرط $\psi(a) = 0$ فيؤدي إلى:

$$Ka = n\,\pi \quad , n = 1, 2, 3, ..., \infty \tag{٣٢}$$

إذا عوضنا قيمة K من (٣٠) نحصل على العلاقة الهامة التالية:

$$E = \frac{n^2\,\pi^2\,\hbar^2}{2\,m\,a^2} = \frac{n^2\,h^2}{8\,m\,a^2} \quad , n = 1, 2, ... \tag{٣٣}$$

حيث m كتلة الجسيم، و a عرض المجال (a و O)، أي عرض حفرة الكمون، و h ثابتة بلانك.

تعني هذه النتيجة أن طاقة الجسيم E داخل الحفرة لايمكن أن تأخذ إلا قيماً محدودة وهي القيم المعطاة بالعلاقة السابقة (٣٣). كل قيمة للعدد التام n يقابلها قيمة لطاقة الجسيم E، وقيمة لمتجه الموجة K وتابع $\psi(x)$. تصف هذه المقادير في

الواقع حالة الجسيم، لذلك يقال أن كل قيمة للعدد n تقابل حالة من حالات الجسيم. نكتب الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر لجسيم في حفرة كمون استناداً إلى ذلك على الشكل التالي:

$$\psi_n (x) = B \sin K_n x = B \sin \frac{n \pi x}{a} \qquad (٣٤)$$

وطاقة الجسيم المقابلة لـ ψ_n تحسب من العلاقة (٣٣).

بقي علينا الآن أن نعين قيمة الثابتة B في (٣٤). إن مجموع احتمالات وجود الجسيم داخل المنطقة (o, a) يساوي الواحد لأن الجسيم لا يوجد إلا داخل هذه المنطقة. يعني هذا الكلام أن توابع الموجة ψ_n يجب أن تحقق التكامل التالي:

$$\int_0^a \psi_n^2 (x)\, d x = 1 \qquad (٣٥)$$

يُدعى هذا التكامل، علاقة التنظيم، ويقال عن التوابع التي تحقق هذه العلاقة أنها توابع منظمة. إذا عوضنا ψ_n من (٣٤) في (٣٥) نحصل على:

$$B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n \pi x}{a}\, d x = 1$$

نغيّر المتحول فنضع $u = \frac{n \pi x}{a}$ والتكامل يأخذ الشكل التالي:

$$B^2 \frac{a}{n \pi} \int_0^{n \pi} \sin^2 u.\ d u = 1$$

إذا استعنّا الآن بالعلاقة $\sin^2 u = \frac{1 - \cos 2 u}{2}$ وأجرينا التكامل نحصل على النتيجة التالية:

$$B^2 \frac{a}{n \pi} \left(\frac{n \pi}{2} \right) = 1$$

أي:

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

نلخص نتائج حل معادلة شرودنغر لجسيم في حفرة كمون فيما يلي:

إن توابع الموجة لهذا الجسيم هي:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n \pi x}{a} \quad , n = 1, 2, .. \qquad (٣٦)$$

وقيم الطاقة المقابلة لهذه التوابع هي:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2} \qquad (٣٧)$$

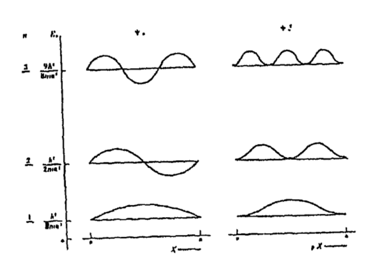
ومتجه الموجة المقابل يعطى بالعلاقة التالية:

$$K_n = \frac{n \pi}{a} = \frac{2 \pi}{\lambda_n} = \sqrt{\frac{2 m E_n}{\hbar^2}} \qquad (٣٨)$$

حيث λ_n طول موجة الجسيم المقابلة للتابع ψ_n والطاقة E_n.

تتضمن العلاقات (٣٦) و(٣٧) و(٣٨) جميع المعلومات عن الجسيم في حفرة كمون. نلاحظ هنا أن طاقة الجسيم E_n تتغير ليس بشكل مستمر بل على شكل قفزات، لذلك يقال أن طاقة الجسيم مكممّة. إن سبب ظهور العدد n (المسؤول عن التكميم) هو الطبيعة الموجية للجسيم والشروط الحدّية الممثلة بالعلاقتين (٢٩). عندما تكون n = 1 تكون حالة الجسيم (أي حركته) ممثلة بالتابع ψ_1، وطاقته تساوي: $E_1 = h^2 / (8 m a^2)$ ، ونقول أن الجسيم موجود في الحالة الكوانتية الأولى أو الحالة الأرضية (Ground state). عندما تكون n = 2 تكون حركته ممثلة بالتابع ψ_2 وطاقته تساوي $E_2 = 4 E_1$ ونقول أن الجسيم موجود

في الحالة الكوانتية الثانية، وهكذا. يبين الشكل (٣) تحولات ψ_n وψ_n^2 وقيم E_n في الحالات الكوانتية الثلاث الأولى (1 و 2 و 3 = n). يمثل التابع ψ_n تحولات سعة الموجة عند الانتقال من النطقة O إلى النقطة a.



شكل (٣): تحولات التوابع ψ و ψ^2 وقيم الطاقة E من اجل: n = 1 , 2 , 3

من الواضح أنه عندما يكون الجسيم في الحالة الكوانتية الأولى (n = 1) فإن السعة ψ_1 تمر بنهاية عظمى في منتصف المسافة بين O و a، ويبلغ الاحتمال ψ_1^2 قيمته العظمى في نفس المكان، وهذا يعني أن احتمال وجود الجسيم في النقطة $x = a/2$ أعظمي. بينما في الحالة الكوانتية $n = 2$ (ψ_2) يكون احتمال وجوده في هذه النقطة معدوماً لأن كلاً من ψ_2 و ψ_2^2 ينعدم في تلك النقطة. تدعى النقاط التي تكون فيها قيمة ψ_n و ψ_n^2 معدومة، العقد (قارن مع العقد والبطون في حالة حبل مهتز مثبت من طرفيه). إن عدد العقد (باستثناء النقطتين O و a) يساوي إلى

$(n - 1)$ عقدة .

إذا كان الجسيم موجوداً في حالة كوانتية n وكانت طاقته E_n ، فإنه لايستطيع الانتقال إلى حالة كوانتية أعلى إلا إذا أخذ طاقة من الخارج تساوي الفرق بين طاقته في الحالة الأخيرة وطاقته في الحالة الأولى $\left(\Delta E = E_{n2} - E_{n1}\right)$ وإذا لم يتبادل الجسيم الطاقة مع الوسط الخارجي فإنه يبقى في نفس الحالة الكوانتية، لهذا تدعى الحالات الكوانتية المختلفة والممثلة بالتوابع الخاصة ψ_n ، حالات شبه الاستقرار (Stationary states) .

نستطيع أخيراً أن نحسب كمية حركة الجسيم في أية حالة كوانتية باستخدام علاقة دوبرغلي (٢):

$$P_n = \hbar K_n = \hbar \frac{n\pi}{a} = \frac{nh}{2a} \qquad (٣٩)$$

حيث استخدمنا (٣٨). تعطي العلاقة (٣٩) القيمة العددية لكمية حركة الجسيم، ولكن يجب أن لاننسى أن P_n مقدار متجه له نفس جهة حركة الجسيم على $\overrightarrow{ox}$ ونفس جهة متجه الموجة $\overrightarrow{K_n}$ ، ولكننا لانستطيع هنا معرفة جهة $\overrightarrow{P_n}$ لذلك فإن قيمة هذا المتجه قد تكون $+ nh/2a$ وقد تكون $- nh/2a$ في لحظة معينة، وهذا يعني أن الارتياب ΔP_n ، أي مجال الخطأ في قيمة متجه كمية الحركة هو من رتبة $2nh/2a$. أضف إلى ذلك أن الارتياب في تحديد موقع الجسيم عندما يكون في الحالة الكوانتية n هو من رتبة المسافة بين عقدتين متتاليتين (كما هو واضح من الشكل ٣). أي $\Delta x \approx a/n$. إن جداء الخطأين هو من رتبة ثابتة بلانك h :

$$\Delta P_n \,.\, \Delta x \approx \frac{nh}{a} \times \frac{a}{n} = h > \hbar$$

تتفق هذه النتيجة مع مبدأ اللاحتمية وعلاقات الارتياب (٣). وهكذا نرى أننا نستطيع أن نعلم طاقة الجسيم في حفرة كمون بدقة، وأن نعلم القيمة العددية لكمية حركته، لكننا لانستطيع أن نعرف في لحظة معينة جهة حركة الجسيم على $\overrightarrow{ox}$ بين النقطتين O و a ولا موقعه داخل المجال (a و O).

خواص توابع الموجة:

ذكرنا فيما سبق أن توابع الموجة، أي حلول معادلة الموجة (معادلة شرودنغر) المقبولة فيزيائياً هي توابع محدودة القيمة، ووحيدة التعيين، أي لها قيمة محدودة واحدة في النقطة الواحدة وأن مربعها $\psi^* \psi$ (أو ψ^2) قابل للتكامل وله قيمة محدودة. يمكننا أن نتأكد هنا من أن جميع هذه الصفات تتوفر في توابع موجة جسيم في حفرة كمون، (٣٦). تتوفر في توابع الموجة إضافة إلى ماسبق ذكره خصائص أخرى نوجزها فيما يلي:

أ - خاصة التنظيم:

إذا كان ψ_n هو أحد الحلول الخاصة لمعادلة الموجة، فإنه يحقق العلاقة التالية والتي تدعى علاقة التنظيم:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n \; d\,v = 1 \qquad (٤٠)$$

حيث ψ_n^* هو المرافق العقدي للتابع ψ_n، ويقال أن ψ_n تابع منظم. إذا لم يكن التابع ψ_n منظماً، أي إذا كانت قيمة التكامل السابق تختلف عن الواحد، فيمكن تنظيم ψ_n عن طريق ضربه بثابتة c مناسبة ليصبح منظماً. نختار قيمة الثابتة كما يلي: يجب أن يكون التابع ($c\,\psi_n$) منظماً أي:

$$c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2 \; d\,v = 1$$

$$c^2 = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2 \, dv} \qquad (٤١)$$

تعطينا هذه العلاقة قيمة c.

إن عملية ضرب التابع ψ_n بثابتة c ، أي عملية استبدال الحل الخاص لمعادلة الموجة ψ_n بتابع آخر هو $c\,\psi_n$ لاتغير من الخصائص الفيزيائية لـ ψ_n، ويمكن البرهان أن ($c\,\psi_n$) نفسه هو أيضاً حل خاص لمعادلة الموجة ، لذلك يمكن استبدال ψ_n بـ $c\,\psi_n$.

ب - خاصة التعامد:

تتصف توابع الموجة المقابلة لحالات كوانتية مختلفة (ذات طاقة مختلفة) بأنها تحقق العلاقة التالية التي تدعى علاقة التعامد :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \; \psi_m \, dv = 0 \, , \, (n \neq m) \qquad (٤٢)$$

حيث ψ_n^* مرافق ψ_n.

يساوي التكامل صفراً إذا كان $n \neq m$. تكون هذه الخاصة محققة إذا كان مستوى الطاقة E_n المقابل للتابع ψ_n^* مختلفاً عن مستوى الطاقة E_m المقابل للتابع ψ_m. أما إذا كان $E_n = E_m$ فليس من الضروري أن يكون التابعان ψ_n^* و ψ_mمتعامدين في هذه الحالة . يمكن دمج علاقة التنظيم (٤٠) مع علاقة التعامد (٤٢) في علاقة واحدة على النحو التالي :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_m \; dv = \delta_{nm} \qquad (٤٣)$$

حيث δ_{nm} هو رمز كرونيكر ويساوي الواحد إذا كان $n = m$ ويساوي الصفر إذا كان $n \neq m$.

يمكن البرهان على خاصة التعامد في حالة الجسيم في حفرة كمون وذلك على سبيل المثال. لنحسب إذن التكامل التالي:

$$I = \int_0^a \psi_n \ \psi_m d\,x$$

$$= \int_0^a \sin\frac{n\,\pi\,x}{a}\sin\frac{m\,\pi\,x}{a}\,d\,x$$

مع افتراض أن $n \neq m$.

نستعين بالعلاقة التالية:

$$2\sin z \sin u = \cos(z - u) - \cos(z + u)$$

ونحول التكامل I إلى الشكل التالي:

$$I = \frac{1}{a}\int_0^a \left[\cos(n - m)\frac{\pi\,x}{a} - \cos(n + m)\frac{\pi\,x}{a}\right] d\,x$$

وبالمكاملة نجد:

$$I = \frac{1}{a}\left\{\left[\frac{\sin(n - m)\,\pi\,x/a}{(n - m)\,\pi/a}\right]_0^a - \left[\frac{\sin(n + m)\,\pi\,x/a}{(n + m)\,\pi/a}\right]_0^a\right\}$$

$(n \neq m)$.

وبما أن كلاً من n وm عدد تام فإن $(n + m)$ و $(n - m)$ أعداد تامة أيضاً وبالتالي فإن التكامل I يساوي الصفر مما يدل على أن التابعين ψ_n و ψ_m متعامدان.

يجب الانتباه هنا إلى أنه يصدف في بعض الجمل (النظم) أن تكون هناك عدة توابع موجية مقابلة لقيمة واحدة من قيم الطاقة (أو مستوى واحد من مستويات الطاقة). يقال عن هذه التوابع أنها متعددة (degenerate) كما يقال عن الحالات

الكوانتية التي تمثلها هذه التوابع: حالات متعددة (degenerate states). ليس من الضروري أن تكون التوابع المتعددة متعامدة فيما بينها. تتصف التوابع المتعددة من جهة أخرى بخاصة هامة وهي التالية: لتكن التوابع ψ_{n1}، ψ_{n2} ... $\psi_{n\ell}$، متعددة أي تقابل جميعاً نفس مستوى الطاقة E_n. إن أي تركيب منها على الشكل:

$$\psi = c_1 \psi_{n1} + c_2 \psi_{n2} + .. + c_\ell \psi_{n\ell}$$

هو أيضاً حل لمعادلة شرودنغر ويقابل نفس مستوى الطاقة E_n. يمكن البرهان على هذه الخاصة للتوابع المتعددة بسهولة (انظر في التمرين ٥ في آخر الفصل). يستفاد من هذه الخاصة في استبدال مجموعة التوابع المتعددة وغير المتعامدة فيما بينها بمجموعة مكافئة لها ومتعامدة فيما بينها (انظر في التمرينين ٦ و ٧ في آخر الفصل). نستنتج مما سبق أنه يمكننا دائماً أن نفترض أن توابع الموجة جميعاً متعامدة فيما بينها، سواء كانت متعددة أم غير متعددة، وذلك لأنه يمكن دائماً استبدال التوابع المتعددة غير المتعامدة فيما بينها بتوابع مكافئة لها (لها نفس الطاقة) ومتعامدة فيما بينها.

ج - الخصائص التناظرية:

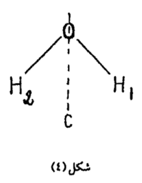
إن الجمل (أو النظم) التي تهمنا دراستها في كيمياء الكم بالدرجة الأولى هي جزيئات المركبات الكيميائية المختلفة ولمعظم الجزيئات في الطبيعة خصائص تناظرية تتحدد بـ:

١- وجود عناصر تناظرية في الجزيء.

٢- عمليات تناظرية تقابل العناصر التناظرية في الجزيء.

إن أهم العناصر التناظرية هي مركز التناظر ومحور التناظر ومستوى التناظر. قد توجد جميع هذه العناصر في الجزيء الواحد وقد يوجد بعضها فقط وقد

لايوجد أي عنصر منها في بعض الجزيئات. مثلاً جزئ الماء H_2O، يحوي محور تناظر يمر من ذرة الأوكسجين وينصف الزاوية HOH كما يحوي مستوى تناظر ينطبق على المحور السابق ويمر من ذرتي الهيدروجين، ومستوى تناظر آخر عمودياً على مستوى الجزيء.

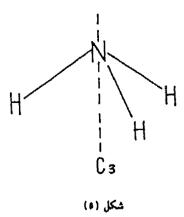


شكل (٤)

إن العملية التناظرية التي تقابل محور التناظر c هي عملية تدوير الجزيء حول هذا المحور بزاوية معينة بحيث تؤدي هذه العملية إلى وضع جديد للجزئ لايمكن تمييزه عن الوضع الأصلي (قبل الدوران). في مثال الماء، إذا دورنا الجزيء حول المحور c بزاوية قدرها π يحل الهيدروجين H_1 محل H_2 و H_2 محل H_1 ونحصل على وضع جديد لايمكن تمييزه عن الوضع السابق. يقال أن المحور c هنا هو محور تناظر من الرتبة 2. إن رتبة محور التناظر، يرمز لها عادة بـ n، تعني أنه إذا دورنا الجزيء حول هذا المحور بزاوية قدرها $2\pi / n$ فإن هذا الدوران يؤدي إلى وضع للجزئ لايمكن تمييزه عن الوضع الأصلي. يرمز لمحور التناظر في جزئ الماء بـ c_2. يوجد في جزئ الماء أيضاً مستوى تناظر ينطبق على المحور c_2 وعمودي على مستوى الجزيء. إن عملية التناظر المقابلة لمستوي التناظر هذا هي عملية نقل

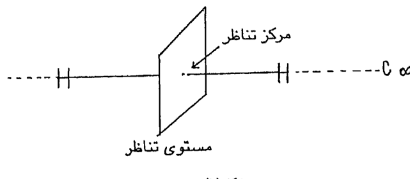
كل ذرة في الجزيء من موضعها إلى الموضع المناظر له بالنسبة للمستوي. إذا أجرينا هذه العملية في جزئ الماء، تبقى ذرة الأوكسجين في مكانها لأنها تقع أصلاً على مستوى التناظر، ولكن ذرتي الهيدروجين تأخذ كل منهما محل الأخرى. إن الوضع الناتج للجزيء لايختلف عن الوضع السابق. إننا نفترض هنا أن الذرات في الجزيء كرات لايتغير شكلها أثناء إجراء العمليات التناظرية.

يحوي جزيء جزيء النشادر، كمثال آخر، محور تناظر من الرتبة $n = 3$، أي c_3، وثلاثة مستويات تناظر تتقاطع وفق المحور c_3:



شكل (٥)

كما أن جزيء الهيدروجين H_2 يحوي محور تناظر ينطبق على الرابطة H – H، ورتبته $n = \infty$ بمعنى أنه إذا دورنا الجزيء حول c_∞ بزاوية $(2\pi / n)$ صغيرة فإن الوضع الجديد للجزيء يماثل تماما الوضع السابق. ويحوي H_2 مركز تناظر (نقطة تناظر) في منتصف الرابطة H - H، ومستوي تناظر عمودي على محور التناظر ويمر من مركز التناظر.



شكل (٦)

إن العملية التناظرية المقابلة لمركز التناظر هي نقل كل ذرة في الجزيء من موضعها إلى الموضع المناظر له بالنسبة للمركز. تؤدي هذه العملية إلى وضع جديد للجزيء لايمكن تمييزه عن الوضع الأصلي.

إن وجود عناصر تناظرية في جزيء المركب المدروس يُضفي على توابع موجة هذا الجزيء خصائص تناظرية أيضاً. إن تابع الموجة هو تابع لإحداثيات النوى والالكترونات في الجزيء. وبما أن أي عملية تناظرية نجريها داخل الجزيء تؤدي إلى بنية للجزيء لايمكن تمييزها عن البنية الأصلية فإن احتمال وجود الجزيء في الوضع الناتج عن العملية التناظرية يساوي احتمال وجوده في الوضع السابق. ولما كان الاحتمال يقدر بمربع تابع (دالة) الموجة، فهذا يسمح لنا بكتابة $\psi^2 (x) = \psi^2 (R x)$ حيث ترمز x إلى مجموعة إحداثيات النوى والالكترونات في الجزيء قبل إجراء عملية التناظر، و Rx ترمز إلى هذه الإحداثيات بعد إجراء عملية التناظر. ينتج من ذلك أن $\psi(x) = \pm \psi (R x)$ ، هذا يعني أننا إذا استبدلنا إحداثيات الالكترونات والنوى بالإحداثيات المناظرة لها بالنسبة لعنصر التناظر، فإن قيمة تابع الموجة المطلقة لاتتغير. أما إشارة تابع الموجة فقد تبقى على حالها،

وقد تتغير. مثلاً، إذا كان مبدأ الإحداثيات O، مركزاً لتناظر الجزيء وأجرينا عملية التناظر بالنسبة لهذا المبدأ، أي إذا استبدلنا إحداثيات كل جسيم في الجزيء (x, y, z) بـ $(-x, -y, -z)$ فإن قيمة تابع الموجة المطلقة تبقى على حالها ولكن إشارته قد تبقى على حالها وقد تتغير. نعبّر عن ذلك بما يلي:

$$\psi (x, y, z) = \pm \psi (-x, -y, -z) \qquad (٤٤)$$

فإذا تغيرت إشارة التابع ψ نقول عنه أنه عكس تناظري، وإن لم تتغير قلنا عنه أنه تناظري (أو متناظر). ينطبق هذا الأمر على جميع العمليات التناظرية التي يمكن إجراؤها في الجزيء أو الجملة المدروسة في الحالة العامة. نخلص من ذلك إلى صوغ الصفة العامة التالية لتوابع الموجة:

إن توابع الموجة هي إما تناظرية وإما عكس تناظرية بالنسبة لأية عملية تناظر يمكن إجراؤها على إحداثيات الجسيمات داخل الجملة المدروسة.

لإيضاح ماسبق نعود مرة أخرى إلى مثال الجسيم في حفرة كمون. يوجد لحركة هذا الجسيم مركز تناظر يقع في منتصف المجال (a و O) ومستوي تناظر يمر من المركز وعمودي على القطعة $\overline{oa}$ (شكل ٢). لنغيّر أولاً مبدأ الإحداثيات على المحور $\overrightarrow{ox}$ (شكل ٢)، ولنجعله في النقطة o' الواقعة في منتصف المسافة $\overline{oa}$. إن فاصلة نقطة بالنسبة إلى المبدأ الجديد، x'، تساوي إلى: $x' = x - a / 2$ حيث x فاصلة نفس النقطة بالنسبة إلى مبدأ الإحداثيات القديم O، أي أن $x = x' + a / 2$.

نعوض في تابع الموجة (٣٦)، فنحصل على:

$$\psi_n (x') = \sqrt{\frac{2}{a}} \; \sin \frac{n \pi}{a} (x' + a / 2)$$

إذا رمزنا للإحداثيات الجديدة x' بـ x للتبسيط نكتب:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{a}\left(x+\frac{a}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\left(\frac{n\pi x}{a}+\frac{n\pi}{2}\right)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\left[\sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{n\pi}{2}+\cos\frac{n\pi x}{a}\ \sin\frac{n\pi}{2}\right]$$

نميز هنا حالتين:

١ – n عدد تام زوجي، في هذه الحالة يكون:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \cos\frac{n\pi}{a}\ \sin\frac{n\pi x}{a} \qquad (٤٥)$$

إذا أجرينا الآن عملية تناظرية بالنسبة لمركز التناظر o'، أي إذا بدلنا فاصلة الجسيم x بـ x - نجد:

$$\psi_n(-x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \cos\frac{n\pi}{2}\sin\frac{-n\pi x}{a}$$

أو:

$$= -\sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{2}\ \sin\frac{n\pi x}{a}$$

$$\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$$

أي أن إشارة التابع ψ_n تتغير، مما يدل على أن ψ_n من أجل n زوجي هو عكس تناظري.

٢ – n عدد تام فردي، في هذه الحالة يكون:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{2}\cos\frac{n\pi x}{a} \qquad (٤٦)$$

إذا أجرينا الآن عملية التناظر بالنسبة لمركز التناظر o'. نجد:

$$\psi_n(-x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{2}\cos\frac{-n\pi x}{a}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{2} \cos \frac{n\pi x}{a}$$

أو:

$$\psi_n(-x) = \psi_n(x)$$

مما يدل على أن ψ_n، من أجل n فردي، هو تناظري.

نذكر أخيراً بعض الخصائص الأخرى لتوابع الموجة والتي تنتج عن الخصائص التناظرية:

١ - إن تكامل جداء تابعي موجة أحدهما تناظري ψ_1 والآخر ψ_2 عكس تناظري يساوي الصفر دوماً أي:

$$\int \psi_1 \psi_2 \, dx = 0$$

أي أن التابعين ψ_1 و ψ_2 متعامدان فيما بينهما (انظر في التمرين ٩ في آخر الفصل).

٢ - إن جداء تابعين موجيّين ψ_1 و ψ_2 هو تابع ψ يكون تناظرياً إذا كان للتابعين ψ_1 و ψ_2 نفس الصفة التناظرية، ويكون عكس تناظري إذا كان أحد التابعين له صفة تناظرية مخالفة لصفة الآخر.

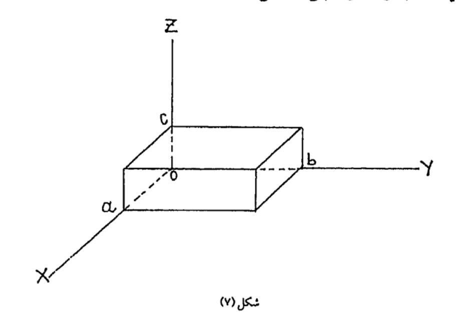
إذا رمزنا للتابع التناظري بـ ψ^+ وللتابع عكس التناظري بـ ψ^- فإننا نستطيع أن نعبّر عما سبق بما يلي:

$$\begin{aligned} \psi_1^- \times \psi_2^- &= \psi^+ \\ \psi_1^+ \times \psi_2^+ &= \psi^+ \\ \psi_1^- \times \psi_2^+ &= \psi^- \\ \psi_1^+ \times \psi_2^- &= \psi^- \end{aligned} \qquad (٤٧)$$

إن الخصائص التي أتينا على ذكرها لتوابع الموجة هي عامة، ولاتقتصر فقط على توابع موجة جسيم في حفرة كمون بل هي تنطبق على توابع الموجة بشكل عام. تفيد معرفة هذه الخصائص في إيجاد حلول خاصة تقريبية لمعادلة شرودنغر للجمل المعقدة، حيث نختار الحلول التقريبية التي تتوفر فيها هذه الخصائص، تلعب الخصائص التناظرية دوراً هاماً في إيجاد الحلول التقريبية.

دراسة حركة جسيم في صندوق:

عندما درسنا حركة جسيم في حفرة كمون افترضنا أن حركة الجسيم تتم على المحور $\overrightarrow{ox}$ فقط، وسندرس الآن حركة جسيم في فضاء ذي ثلاثة أبعاد، بحيث يكون الجسيم داخل صندوق على شكل متوازي مستطيلات أطوال أحرفه a و b و c. إن الكمون (الجهد) داخل هذا الصندوق معدوم بينما يساوي اللانهاية خارجه. لايستطيع الجسيم أن يخرج خارج الصندوق في هذه الحالة لأنه يتعرض إلى قوة لانهائية عند جدرانه تعيده إلى الداخل.



شكل (٧)

إن معادلة شرودنغر لهذا الجسيم هي :

$$\nabla^2 \psi (x, y, z) + \frac{2\, m\, E}{\hbar^2} \psi (x, y, z) = 0 \qquad (٤٨)$$

تحوي هذه المعادلة ثلاثة متحولات z, y, x ويمكن إيجاد حلول خاصة لها باتباع طريقة تدعى طريقة فصل المتحولات. نفترض في هذه الطريقة أن الحل الخاص هو جداء ثلاثة توابع أحدها ψ_1 (x) تابع لـ x فقط، والثاني ψ_2 (y) تابع لـ y فقط، والثالث ψ_3 (z) تابع لـ z فقط، أي :

$$\psi (x, y, z) = \psi_1 (x)\, \psi_2 (y)\, \psi_3 (z) \qquad (٤٩)$$

كما أننا نعتبر الطاقة E في هذه الطريقة مساوية إلى مجموع ثلاثة حدود :

$$E = E_x + E_y + E_z \qquad (٥٠)$$

إن هذا الافتراض جائز لأنه يمكن اعتبار طاقة الجسيم E ، وهي طاقة حركية ناتجة عن السرعة مكونة من ثلاثة أجزاء يرتبط كل منها بإحدى مركبات السرعة على المحاور الثلاثة $\overrightarrow{ox}$ و $\overrightarrow{oy}$ و $\overrightarrow{oz}$ كما يتضح ذلك من العلاقة التالية :

$$E = \frac{1}{2} m\, v^2 = \frac{1}{2} m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$$

$$= E_x + E_y + E_z \qquad (٥١)$$

حيث وضعنا :

$$E_x = \frac{1}{2} m\, v_x^2 \quad , \quad E_y = \frac{1}{2} m\, v_y^2$$

$$E_z = \frac{1}{2} m\, v_z^2 \qquad (٥٢)$$

نتابع العمل في هذه الطريقة على النحو التالي: نعوض (٤٩) و (٥٠) في معادلة شردونغر (٤٨) ونقسم الناتج على الجداء $\psi_1 . \psi_2 . \psi_3$ فنحصل على مايلي:

$$\left(\frac{1}{\psi_1}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\frac{2mE_x}{\hbar^2}\right)+\left(\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}+\frac{2mE_y}{\hbar^2}\right)+\left(\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_1}{dz^2}+\frac{2mE_z}{\hbar^2}\right)=0 \quad (٥٣)$$

إن كلّ حدّ بين قوسين يتعلق بمتحول مستقل واحد، ولما كان مجموع الحدود الثلاثة يساوي الصفر دوماً مهما كانت قيم المتحولات x وy وz فهذا يعني أن كل حدّ منها يساوي الصفر أيضاً، كما يعني أن المعادلة السابقة هي مجموع ثلاث معادلات:

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\psi_1}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\frac{2mE_x}{\hbar^2}=0\\&\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}+\frac{2mE_y}{\hbar^2}=0\\&\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_1}{dz^2}+\frac{2mE_z}{\hbar^2}=0\end{aligned} \quad (٥٤)$$

هكذا نجد أن طريقة فصل المتحولات تؤدي إلى فصل معادلة شرودنغر إلى ثلاث معادلات كل منها بمتحول واحد. إن الحلول الخاصة لهذه المعادلة متشابهة لذا يكفي أن نحل إحداها.

تكتب المعادلة الأولى من مجموعة المعادلات (٥٤) على الشكل التالي:

$$\frac{d^2 \psi_1}{d x^2} + \frac{2 m E_x}{\hbar^2} \psi_1 = 0 \qquad (٥٥)$$

هذه المعادلة هي معادلة شرودنغر لجسيم يتحرك على المحور $\overrightarrow{OK}$ ضمن المجال (o, a) وقد وجدنا، عند دراسة جسيم في حفرة كمون، إن حلول هذه المعادلة هي:

$$\psi_{n1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a}$$

$$E_x = \frac{n_1^2 h^2}{8 m a^2} \qquad (٥٦)$$

حيث n_1 عدد تام $(n_1 = 1, 2, 3, .., \infty)$.

إن الحلول الخاصة للمعادلتين الأخيرتين من المجموعة (٥٤) لها نفس شكل الحل (٥٦)، نستنتج إذن أن الحل الخاص (٤٩) هو من الشكل:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a b c}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi x}{b} \sin \frac{n_3 \pi x}{c} \qquad (٥٧)$$

حيث الأعداد n_1 و n_2 و n_3 أعداد تامة تأخذ القيم $1, 2, ..., \infty$، وهي

تدعى الأعداد الكوانتية. أما طاقة الجسيم في الصندوق فتساوي إلى:

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$= \frac{h^2}{8\,m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \qquad (٥٨)$$

تتحدد الحالة الكوانتية للجسيم في الصندوق بقيم الأعداد الكوانتية الثلاثة: (n_1, n_2, n_3). إن الحالة الكوانتية الدنيا، حالة الاستقرار، هي الحالة المقابلة للقيم: $(1, 1, 1)$.

إذا كانت أطوال أحرف الصندوق (أي المكان الذي يتحرك داخله الجسيم) متساوية فيما بينها: $a = b = c$، تكتب طاقة الجسيم على الشكل التالي:

$$E = \frac{h^2}{8\,m\,a^2}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right) \qquad (٥٩)$$

والحلول الخاصة (٥٧) تأخذ الشكل التالي:

$$\psi\,(x, y, z) = \frac{2}{a}\sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n_1\,\pi\,x}{a}\ \sin\frac{n_2\,\pi\,y}{a}\ \sin\frac{n_3\,\pi\,z}{a} \qquad (٦٠)$$

ليس من السهل أن نمثل بيانياً تحولات $\psi\,(x, y, z)$ بدلالة x وy وz لكن من السهل أن نحسب قيمة التابع$\psi\,(x, y, z)$ في أي نقطة من نقاط الفضاء. إن قيمة ψ معدومة في جميع النقاط الواقعة على جدران الصندوق ($x = 0$ أو $y = 0$ أو $z = 0$). تمثل هذه الجدران إذن سطوحا عقدية. وفي حالة الاستقرار، حيث $n_1 = n_2 = n_3 = 1$، يبلغψ قيمة عظمى في النقطة الواقعة في مركز الصندوق، أي: $x = y = z = a/2$ تساوي هذه القيمة إلى:

$$\psi\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) = \frac{2}{a}\sqrt{\frac{2}{a}} = \frac{2.8284}{a\sqrt{a}}$$

هذا يعني أن الجسيم في حالة الاستقرار يكون على الأغلب في منطقة قريبة من مركز الصندوق وبعيداً قدر الإمكان عن الجدران. أما في الحالة الكوانتية المقابلة لـ $n_1 = n_2 = n_3 = 2$ ، فإن احتمال وجود الجسيم في مركز الصندوق معدوم لأن قيمة ψ في المركز في هذه الحالة تساوي الصفر. هذا يعني أن الجسيم يبتعد في هذه الحالة عن مركز الصندوق كما يبتعد عن جدرانه.

يمكننا في الحالة العامة إيجاد معادلات السطوح العقدية. هذه السطوح هي المحلات الهندسية للنقاط التي تكون فيها قيمة ψ معدومة. تنعدم قيمة ψ (المعادلة ٥٧) إذا تحقق أحد الشروط التالية:

$$\frac{n_1 \pi x}{a} = m_1 \pi \text{ , } x = m_1 \frac{a}{n_1}, m_1 \le n_1$$

$$\frac{n_2 \pi y}{b} = m_2 \pi \text{ , } y = m_2 \frac{b}{n_2}, m_2 \le n_2 \qquad (٦١)$$

$$\frac{n_3 \pi z}{c} = m_3 \pi \text{ , } z = m_3 \frac{c}{n_3}, m_3 \le n_3$$

m_i عدد تام موجب أصغر أو يساوي العدد الكوانتي n_i. ينتج هذا الشرط عن أن الجسيم محصور داخل الصندوق، أي: $0 \le x \le a$ و $0 \le y \le b$ و $0 \le z \le c$ لذلك لايجوز اختيار قيمة لـ m_1 أكبر من n_1 لكي لاتصبح x أكبر من a كما هو واضح من أولى المعادلات (٦١). تمثل المعادلات الثلاث:

$$x = m_1 \frac{a}{n_1} \quad , y = m_2 \frac{b}{n_2} \quad , \quad z = m_3 \frac{c}{n_3} \qquad (٦٢)$$

حيث: $m_i = 0, 1, 2, .., n_i$ سطوحاً موازية للمستويات $(y\ z)$ و$(x\ z)$ و $(y\ x)$ على الترتيب، وهي السطوح العقدية المفتش عنها. تتقاطع هذه السطوح

فيما بينها مشكلةً حجوماً صغيرة على شكل متوازي المستطيلات. إن قيمةψ داخل هذه الحجوم الصغيرة غير معدومة أي أن الجسيم يتواجد أثناء حركته داخل هذه الحجوم وليس على جدرانها. يتعلق عدد الحجوم الصغيرة داخل الصندوق بقيم الأعداد الكوانتية n_1و n_2 و n_3، وهو يساوي في الحالة العامة إلى: $n_1 \times n_2 \times n_3$.

إذا كانت أطوال أحرف الصندوق متساوية فيما بينها فإن طاقة الجسيم تعطى بالعلاقة (٥٩). تتعلق قيمة الطاقة في هذه الحالة بقيمة المجموع $\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)$. إن الحالات الكوانتية الثلاث، المحددة بقيم الأعداد $\left(n_1 , n_2 , n_3\right)$ التالية: $(1, 1, 2)$ و $(2, 1, 1)$ و $(1, 2, 1)$ لها الطاقة نفسها وهي: $E = 6\, h^2 / (8\, m\, a^2)$ لذلك يقال أن مستوي الطاقة هذا ثلاثي التعدّد، بمعنى أن هناك ثلاث حالات كوانتية لكل منها تابع موجة ψ مختلف (بسبب اختلاف توزع قيم الأعداد n_1 و n_2 و n_3)، ولكن لها جميعها الطاقة نفسها. يزداد تعدد مستوى الطاقة بازدياد قيمة طاقة المستوي نفسه أي بازدياد قيمة المجموع $\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)$.

يمكننا أن نحسب كمية حركة الجسيم في صندوق باستخدام العلاقة: $E = P^2 / 2m$ وذلك لأن طاقة الجسيم هنا هي طاقة حركية فقط (حسب الفرض). إذن $P^2 = 2\, m\, E$. إذا عوضنا E بما يساويها من (٥٨) نحصل على:

$$P^2 = \frac{h^2}{4}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \equiv P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \qquad (٦٣)$$

هكذا نجد أن طاقة الجسيم وكمية حركته مقادير مكممة، أي ذات قيم منقطعة، وليست مستمرة.

أسئلة وتمارين للفصل الثالث:

١- ماهي العلاقات التي تربط الخاصة الموجية للضوء بالخاصة الجسيمية. ماهي الموجة البروغلية وماهي علاقة دوبرغلي.

٢- أشرح ماهو مبدأ اللاحتمية واذكر ماذا تعنيه علاقات الارتياب. اذكر تجربة تؤيد مبدأ اللاحتمية.

٣- عدد بعض المفاهيم الأساسية التي كانت سائدة في الفيزياء الكلاسيكية ثم طرأ عليها تغيير بعد اكتشاف الطبيعة الموجية للمادة وظهور الكم (مثال: استقلالية القياس عن الظاهرة المقاسة، ومفهوم المدار، . .) اشرح المفاهيم الجديدة بشيء من التفصيل.

٤- بيّن كيف يمكن استنتاج معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم. وماهو شكل هذه المعادلة لجسيم يتحرك في فضاء ذي ثلاثة أبعاد.

٥- اشرح المعنى الاحتمالي لتابع الموجة وكيف يؤدي ذلك إلى علاقة التنظيم.

٦- أوجد حلول معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم في حفرة كمون، وبيّن ماهي العلاقة التي تعطي مستويات طاقة هذا الجسيم. ارسم تحولات التوابع الثلاثة الأولى ψ_3, ψ_2, ψ_1 بدلالة x ، للجسيم في حفرة كمون. ماذا تستنتج من الأشكال الناتجة؟ أجر مقارنة بين حركة جسيم في حفرة كمون وحركة حبل مهتز مثبت من طرفيه (الأمواج المستقرة).

٧- بيّن أن طول موجة جسيم في حفرة كمون يعطى بالعلاقة التالية: $\lambda_n = 2a/n$ حيث a عرض الحفرة، و n العدد الكوانتي الذي يدل على

حالة الجسيم. ثم برهن أن المسافة بين عقدتين في حركة الجسيم تساوي إلى a/n.

٨- اشرح كيف يمكن تطبيق مبدأ اللاحتمية في حركة جسيم في حفرة كمون.

٩- عددّ خواص توابع الموجة واشرح هذه الخواص بشيء من التفصيل.

١٠- ماهي أهم العناصر التناظرية في جزيء وماهي العمليات التناظرية المقابلة لها، وماهي علاقة هذه العمليات بتوابع موجة الجزيء.

١١- اكتب معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن للجسيم في صندوق، ثم بيّن كيف يمكن إيجاد حلولها الخاصة باستخدام طريقة فصل المتحولات؟.

١٢- استنتج معادلات السطوح العقدية في حركة جسيم في صندوق. تتقاطع هذه السطوح مشكلة مجموعة من الحجوم الصغيرة على شكل متوازي المستطيلات تكون قيمة تابع الموجة داخلها غير معدومة. بيّن أن عدد هذه الحجوم يساوي: $n_1 \times n_2 \times n_3$.

١٣- ماهي العلاقة التي تعطي كمية حركة جسيم في صندوق. بيّن أن طول متجه موجة جسيم في صندوق يُعطى بالعلاقة:

$$K^2 = \pi^2\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

تمارين:

١- لقياس طول موجة الكترون متحرك، تُسرَّع حزمة من الالكترونات في الخلاء بين نقطتين فرق الجهد الكهربائي بينهما V (فولط). يكتسب كل الكترون في هذه الحالة طاقة حركية تساوي إلى: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{P^2}{2m} = eV$ حيث e شحنة الكترون، و P كمية حركته، و v سرعته، و m كتلته. بيّن أن طول

موجة الالكترون λ يعطى بالعلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{h}{(2\,m\,e\,V)^{1/2}} = \frac{12.\,247 \times 10^{-10}}{\sqrt{V}} \qquad \text{(متر)}$$

حيث h ثابتة بلانك. ماهو طول موجة الالكترون إذا كان الجهد V مساوياً إلى ألف فولط؟

٢- احسب فواصل النقاط التي يكون احتمال وجود الجسيم في حفرة كمون فيها أعظمياً وذلك عندما يكون في الحالة الكوانتية n.

$$\left(x = \frac{2\,\ell - 1}{n}\,a \quad , \ell = 1, 2, ..., \leq \frac{n+1}{2} \quad \text{الجواب} \right)$$

ماهو الخطأ المحتمل Δx في تعيين موقع الجسيم في هذه الحالة؟.

٣- احسب مستويات (قيم) الطاقة المقابلة لـ $n = 1$ و $n = 2$ من أجل الكترون في حفرة كمون وحيدة البعد عرضها 5 انغستروم وعمقها اللانهاية. كتلة الالكترون تساوي إلى 9.11×10^{-31} kg وثابتة بلانك h تساوي إلى: $h = 6.625 \times 10^{-34}$ J. s.

إذا هبط الالكترون من مستوى الطاقة $n = 2$ إلى المستوي $n = 1$ فماذا يكون طول موجة الفوتون الذي يحرره هذا الالكترون؟ وماهو التغير الحاصل في كمية حركته؟

٤- بفرض أنه يمكن تشبيه الالكترونات π في مركب هكساترايئين $c = c - c = c- c = c$ بجسيمات في حفرة كمون. (عدد هذه الالكترونات ستة) ماهو طول موجة الضوء وحيد اللون الذي يمتصه هذا المركب لينتقل من حالة الاستقرار إلى الحالة شبه المستقرة التي تليها. يفترض أن طول الجزيء

(عرض حفرة الكمون) يساوي 7.3 انغستروم. قارن النتيجة مع القيمة التجريبية $\lambda = 2580\ A^\circ$ ، كيف تفسر النتيجة؟

[ملاحظة : يفترض أن كل الكترونين يشغلان نفس المستوي من الطاقة في حالة الاستقرار].

٥- لتكن التوابع $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_\ell$ حلولاً خاصة لمعادلة شرودنغر التالية :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\psi = 0$$

وهي تقابل نفس القيمة من الطاقة E (أي أن الحالات الكوانتية الممثلة بهذه التوابع متعددة) برهن على أن أي تركيب خطيّ من الشكل :

$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + ... + c_\ell\psi_\ell$$

حيث c_i ثوابت حقيقية اختيارية ، هو أيضاً حل لنفس المعادلة ويقابل نفس الطاقة E.

٦- ليكن ψ_1 و ψ_2 حلّين لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن (كالمعادلة المذكورة في التمرين السابق) ويقابلان نفس الطاقة E . إن هذين التابعين غير متعامدين فيما بينهما ، أي أن التكامل التالي تختلف قيمته عن الصفر :

$$.S = \int \psi_1\psi_2\, dv \neq 0$$

برهن أن التابعين التاليين ϕ_1 و ϕ_2 المعرّفين كما يلي :

$$\phi_1 = \psi_1 \quad , \quad \phi_2 = \psi_2 - S.\psi_1$$

هما متعامدان فيما بينهما ، ويكافئان ψ_1 و ψ_2 ، بمعنى أنهما حلان لمعادلة شرودنغر ويقابلان أيضاً نفس الطاقة E. [ملاحظة : يفترض هنا أن كلاً من ψ_1 و ψ_2 منظم].

٧- لتكن التوابع $\psi_1, \psi_2, ...\psi_g$ حلولاً لمعادلة شرودنغر وتقابل نفس الطاقة E (أي تمثل حالات متعددة). أوجد استناداً إلى التمرين السابق (٦) طريقة لاستبدال هذه المجموعة من التوابع بمجموعة أخرى مكافئة لها، $\phi_1, \phi_2, ...\phi_g$ بحيث تكون متعامدة فيما بينها.

٨- بيّن ماهي العناصر التناظرية في كل من الجزيئات التالية: H_2 ، CO

$$\mathrm{H_2C = CH_2}$$ (جزيء مستوي)، C_6H_6 (بنزين)

٩- ليكن التابع $\psi(x)$ تابعاً مستمراً وعكس تناظري بالنسبة لمبدأ الإحداثيات، أي $\psi(-x) = -\psi(x)$ بيّن أن التكامل التالي يساوي الصفر:

$$\int_{-a}^{a} \psi(x)\, dx = 0$$

حيث a عدد حقيقي ما. [يفترض أن $\psi(x)$ مستمر في المجال: $(-a, +a)$].

ثم برهن استناداً إلى ماسبق أن تكامل جداء تابعين ψ_1 و ψ_2 أحدهما تناظري والآخر عكس تناظري يساوي الصفر:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1\, \psi_2\, dx = 0$$

وذلك بفرض أن ψ_1 و ψ_2 مستمران في المجال $[-\infty, +\infty]$.

تطبيق: بيّن أن التابع $\psi_1(x) = x$ هو عكس تناظري وأن تكامله في المجال $(-a, +a)$ حيث a عدد حقيقي موجب، هو معدوم $\left(\int_{-a}^{a} x\, dx = 0\right)$، ثم بيّن أن التابع $\psi_2(x) = x^2$ هو تناظري ثم برهن أن تكامل جداء ψ_1 في ψ_2 في المجال $(-a, +a)$ هو معدوم، أي: $\int_{-a}^{a} x^3\, dx = 0$.

١٠- ماهي قيمة احتمال وجود الجسيم في صندوق مكعب طول حرفه a وذلك في النقطة ذات الإحداثيات التالية:

$x = y = z = a/2$ بفرض أن الجسيم موجود في الحالة الكوانتية الأولى ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$) . أعد نفس السؤال بفرض أن: $n_1 = n_2 = n_3 = 2$.

ماهو مقدار تعدّد مستوي الطاقة المحدَّد بالقيم التالية للأعداد الكوانتية الثلاثة (3 , 2 , 1)؟.

الفصـــل الــرابع

مبادئ وفرضيات أساسية في ميكانيك الكم
ومعادلة شرودنغر التابعة للزمن

الهدف من دراسة هذا الفصل:

دراسة المبادئ والفرضيات الأساسية التالية :

١- مفهوم المؤثر (operator)، المؤثرات الخطية التي تؤثر على مجموعة خطية من التوابع، وخصائصها، المؤثر المشارك، والمؤثر الهرميتي، خصائص المؤثرات الهرميتية.

٢- معادلة القيم الخاصة والتوابع الخاصة، خصائص التوابع الخاصة والقيم الخاصة للمؤثرات الهرميتية. المؤثر الهاملتوني ومعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن.

٣- نظرية النشر، والحل العام لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن.

٤- الفرضيات الأساسية في ميكانيك الكم :

٤ - ١- الفرضية الأساسية الأولى: تمثيل حالة الجملة (أو النظام) بتابع موجة.

٤ - ٢- الفرضية الأساسية الثانية: لكل مقدار مقيس مؤثر هرميتي يقابله. إعطاء المؤثرات المقابلة لبعض المقادير الفيزيائية، وبيان كيفية كتابة معادلة شرودنغر لجملة.

٤ - ٣- الفرضية الأساسية الثالثة: معادلة شرودنغر التابعة للزمن.

٤ - ٤- الفرضية الأساسية الرابعة: دستور (أو علاقة) القيمة المتوسطة.

خصائص القيمة المتوسطة .

٥- حل معادلة شرودنغر التابعة للزمن بطريقة فصل المتحولات وإيجاد الحلول الخاصة لهذه المعادلة .

٦- إيجاد الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن باستخدام نظرية النشر .

٧- خصائص الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن : الحالات الخاصة والأمواج المستقرة .

٨- خصائص الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن : حالة الجملة المحافظة .

٩- يهدف هذا الفصل إلى إبراز العلاقة بين المفاهيم الرياضية والمفاهيم الفيزيائية من خلال دراسة المبادئ والفرضيات الأساسية ، مثل بيان العلاقة بين إمكانية قياس المقادير الفيزيائية بدقة وخصائص المؤثرات التي تمثلها ، كذلك بيان كيف يمكن الحصول على معلومات عن الجملة المدروسة من تابع موجتها ودستور القيمة المتوسطة .

مقدمة:

سنشرح في هذا الفصل بعض المبادئ والفرضيات الأساسية التي يقوم عليها بناء ميكانيك الكم وذلك لكي تسهل دراسة تطبيقات هذا العلم في الكيمياء ولكي يستطيع الطالب فيما بعد قراءة المراجع و المجلات العلمية المختصة .

المقادير القابلة للقياس (المقيسات) والمتحولات والمؤثرات:

المقدار القابل للقياس هو كل مقدار فيزيائي أو كيميائي يمكن قياسه بشكل مباشر أو غير مباشر ، وندعو المقادير القابلة للقياس : المقيسات . من أهم المقيسات في الميكانيك الكلاسيكي : الموضع (الإحداثيات) وكمية الحركة والعزم الزاوي والطاقة . لقد أضاف ميكانيك الكم إلى هذه القائمة بعض المقيسات الجديدة مثل

الصفة التناظرية والسبين وسنتكلم عنه في فصل لاحق.

يمكن من وجهة نظر الميكانيك الكلاسيكي، قياس عدد من المقيسات الخاصة بالجملة المدروسة معاً وفي وقت واحد بالدقة المرغوبة، إلاَّ أن الأمر يختلف عن ذلك في ميكانيك الكم، ففي أية عملية قياس للإحداثيات المكانية لجسيم مثلاً، يكون هناك خطأ محتمل (أو عدم تعيين) في كمية حركته ناتج عن التأثير المتبادل بين الجسيم ووسيلة القياس وعن الطبيعة الموجية والجسيمية للضوء والمادة على السواء. يخضع عدم التعيين إلى علاقات الارتياب التي تقدم ذكرها في الفصل السابق.

تُمثل المقيسات في الميكانيك الكلاسيكي بواسطة متحولات (متغيرات) رياضية. فإحداثيات جسيم مثلاً تُمثل بالمتحولات x وy وz ، ومركبات كمية حركته $\vec{P}$ تُمثل بـ P_x و P_y و P_z . تتغير قيم هذه المتحولات بتغير حالة الجسيم. أما في ميكانيك الكم فتقرن المقيسات بمؤثرات مناسبة (operators) تستخدم لحساب قيم المقادير المقابلة لها بالاستعانة بتوابع لموجة. وهذا ماسنوضحه في الفقرات القادمة.

سنبدأ بعرض مفاهيم رياضية أساسية تتعلق بالمجموعات الخطية من التوابع (أو الدوال) والفراغات الخطية، ثم سندرس مفهوم المؤثر ونطلع على الخصائص الأساسية للمؤثرات الخطية.

تشكل مجموعة هذه المفاهيم والخصائص المدخل الأساسي لعلم ميكانيك الكم لذلك كان لابد من التمهيد لها وعرضها بشكل مبسط ودقيق.

المجموعة الخطية والفراغ الخطي:

تتصف مجموعة توابع الموجة $\{\Psi\}$ ، التي هي حلول لمعادلة شرودنغر لجملة

معينة (أو نظام) بصفات رياضية هامة يجب معرفتها، من أهمها أنها مجموعة خطية. لهذا سنورد هنا تعاريف أساسية وخصائص عامة للمجموعات الخطية.

تكون مجموعة من عناصر، $S = \{f\}$، خطية إذا توفرت فيها الخصائص التالية:

من أجل أي عناصر f_1 و f_2 و f_3 من هذه المجموعة يكون:

(١) (خاصة التبادل) $$f_1 + f_2 = f_2 + f_1$$

(٢) (خاصة التجميع) $$\left(f_1 + f_2\right) + f_3 = f_1 + \left(f_2 + f_3\right)$$

(٣) (خاصة التوزيع) $$f_1 \left(c_1 + c_2\right) = f_1 . c_1 + f_1 . c_2$$

(٤) (خاصة التوزيع) $$\left(f_1 + f_2\right) c = f_1 . c + f_2 . c$$

حيث c_2, c_1 و c أعداد حقيقية أو عقدية.

تحوي المجموعة الخطية أيضاً عنصراً ندعوه عنصر الصفر ونرمز إليه بـ $\overline{0}$، وهو يتصف بما يلي: من أجل أي عنصر f من المجموعة S:

(٥) $$f + \overline{0} = f$$

إذا ضربنا أي عنصر من عناصر المجموعة S بالعدد صفر يكون الناتج هو العنصر صفر $\overline{0}$ من المجموعة أي:

(٦) $$0. f = \overline{0}$$

تتصف المجموعة الخطية أيضاً بأن كل عنصر f فيها له معاكس نرمز إليه بـ $-f$ حيث يكون حاصل جمع العنصر مع معاكسه هو العنصر الصفر:

$$f + (-f) = \overline{0} \qquad (٧)$$

ينتج معاكس العنصر في المجموعات الخطية التي نهتم بها هنا بضرب العنصر بالعدد (1-) :

$$(-1) f = (-f) \qquad (٨)$$

إذا كانت المجموعة الخطية مغلقة تحت عملية الجمع وعملية الضرب بعدد نقول أن المجموعة هي فراغ خطي. تكون المجموعة الخطية مغلقة تحت عمليتي الجمع والضرب إذا حققت الخاصة التالية: إن أي تركيب خطي من أي عناصر من المجموعة هو أيضاً عنصر من المجموعة. مثلاً إذا كانت العناصر $f_1 , f_2 , ..., f_n$ هي من المجموعة S فإن العنصر الناتج عن التركيب الخطي التالي:

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + ... + c_n f_n \qquad (٩)$$

هو أيضاً عنصر من المجموعة S. الأمثال c_i هنا أعداد حقيقية أو عقدية. إذا تحققت العلاقة (٩) من أجل أي قيمة للعدد n، ومن أجل أي قيم للأمثال c_i تكون المجموعة $S = \{f\}$ فراغاً خطياً.

يمكن أن نورد أمثلة على الفراغات الخطية:

أ – مجموعة المتجهات في فراغ ثلاثي البعد.

ب – مجموعة كثيرات الحدود من المرتبة n.

جـ – مجموعة التوابع (الدوال) المستمرة ومحدودة القيمة والتي تكامل مربعها له قيمة محدودة (التوابع حسنة التصرف).

د – مجموعة التوابع القابلة للتكامل.

الاستقلال الخطي ومفهوم القاعدة:

نقول عن مجموعة من عناصر عددها محدود $(f_1 , f_2 , ..., f_n)$ ولا تحوي

العنصر الصفر (أي كلها تختلف عن الصفر) أنها مستقلة خطياً إذا، وفقط إذا كانت العلاقة التالية:

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + .. + c_n f_n = \bar{0} \qquad (١٠)$$

لاتتحقق إلا إذا كانت جميع الأمثال $c_1 , c_2 , ... , c_n$ مساوية للصفر.

إن أي مجموعة جزئية من عناصر لاتتوفر فيها الخاصة السابقة هي بالتعريف مجموعة غير مستقلة خطياً، وفي هذه الحالة لاتتحقق العلاقة (١٠) إلا إذا كان هناك على الأقل مثلان من الأمثال c_i غير مساويين للصفر، (إذا كانت جميع الأمثال c_i مساوية للصفر تكون المجموعة مستقلة خطياً).

نتقل الآن من مفهوم الاستقلال الخطي إلى مفهوم القاعدة (basis).

تشكل مجموعة مستقلة خطياً من العناصر $f_1 , f_2 , ... , f_n$ قاعدة لفراغ خطي إذا وفقط إذا كانت إضافة أي عنصر آخر f غير الصفر من الفراغ الخطي إلى هذه المجموعة يؤدي إلى مجموعة: $f_1 , f_2 , ... , f_n , f$ غير مستقلة خطياً. يدعى العدد n في هذه الحالة رتبة القاعدة. ينتج من ذلك أن العلاقة:

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + .. + c_n f_n + c f = \bar{0}$$

فيها على الأقل مثلان من الأمثال c_i غير مساويين للصفر. وهذا يسمح لنا بأن نكتب في الحالة العامة:

$$f = a_1 f_1 + a_2 f_2 + .. + a_n f_n \qquad (١١)$$

هذه العلاقة تعني أن أي عنصر f من عناصر الفراغ الخطي الذي له قاعدة يمكن كتابته على شكل تركيب خطي من عناصر القاعدة. تدعى هذه النتيجة الهامة: **نظرية النشر**، ويقال أن العلاقة (١١) هي نشر العنصر f في القاعدة: $f_1 , f_2 , ... , f_n$. تتعلق قيم الأمثال a_i في (١١) بالعنصر f نفسه وبالقاعدة.

يمكن البرهان أنه من أجل قاعدة معينة يكون نشر أي عنصر غير الصفر وحيداً، بمعنى أنه من أجل أي عنصر f غير الصفر هناك مجموعة واحدة من الأمثال a_i تحقق العلاقة (١١).

نذكر أخيراً أنه يمكن أن يكون للفراغ الخطي أكثر من قاعدة واحدة لها نفس الرتبة n. ويمكن الانتقال من قاعدة لأخرى بعملية تدعى: التحويل transformation ، لكننا لن ندخل هنا في تفصيلات هذا الموضوع، بل نكتفي بالإشارة إلى أنه إذا تغيرت القاعدة فإن الأمثال الجديدة في نشر العنصر f (العلاقة ١١) تتغير. يمكن حساب الأمثال في القاعدة الجديدة من الأمثال في القاعدة القديمة بواسطة عملية التحويل المشار إليها والتي تربط القاعدة الجديدة بالقديمة.

إن جميع خصائص الفراغ الخطي التي أتينا على ذكرها تتوفر في مجموعة حلول معادلة شرودنغر المقبولة فيزيائياً أو كيميائياً، أي مجموعة الحلول حسنة التصرف. لذلك فإن هذه الحلول تشكل فراغاً خطياً.

على الرغم من أن حلول معادلات شرودنغر للمركبات الكيميائية المعقدة غير معروفة فإنه ليس من الصعب الاستنتاج رياضياً أن هذه الحلول تشكل فراغات خطية. يمكن معرفة ذلك في الواقع من خصائص معادلة شرودنغر نفسها وهي معادلة تفاضلية جزئية خطية.

تفيد معرفة الخصائص العامة لحلول معادلة شرودنغر في إيجاد حلول تقريبية تُبنى بناءً بحيث تتوفر في هذه الحلول الخصائص المتوقعة، وهذا هو أساس الطرق التقريبية في حلّ معادلة شردونغر.

المؤثرات:

نلاحظ أولاً على سبيل المثال أن معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم

(المعادلة (٢٠) من الفصل الثالث) تكتب على الشكل التالي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+v(x)\right)\psi(x)=E\,\psi(x) \qquad (١٢)$$

يدعى التعبير الرياضي الموجود ضمن قوسين في هذه المعادلة: مؤثراً (operator). فهو تعبير رياضي يدل على سلسلة من عمليات رياضية تجرى على التابع $\psi(x)$. إن ماينتج عن هذه العمليات في المثال السابق هو نفس التابع ψ مضروباً بـ E.

يلعب مفهوم المؤثر دوراً أساسياً في صوغ العلاقات الرياضية في ميكانيك وكيمياء الكم، لهذا سنبين هنا مفهوم المؤثر بشكل عام وسنعرض لبعض خصائص المؤثرات الخطية. وسنبين ماهي أهم المؤثرات التي تقابل المقيسات الأساسية في ميكانيك الكم والتي تهمنا في الكيمياء.

تعريف المؤثر:

المؤثر رمز يشير إلى عملية أو سلسلة عمليات يجب إجراؤها على العنصر الذي يأتي بعد (إلى يمين) المؤثر.

إن الرمز $\frac{d}{dx}$ مثلاً هو مؤثر يشير إلى عملية اشتقاقه بالنسبة لـ x.

عندما يؤثر هذا المؤثر على تابع $f(x)$، فإن حاصل تأثيره هو مشتق التابع بالنسبة لـ x، ونكتب:

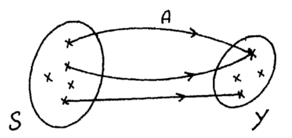
$$\frac{d}{dx}f(x)=f'(x) \qquad (١٣)$$

يمكن تمثيل أي عملية بواسطة مؤثر، فعملية الضرب بعدد C مثلاً يمكن تمثيلها بمؤثر A يتصف بما يلي: $A\,f(x)=c\,f(x)$ أي أن حاصل تأثير A على $f(x)$ هو $c\,f(x)$. يمكن أن يشير المؤثر إلى عملية ضرب بالمتحول (المتغير)x، فالمؤثر B

الذي يتصف بما يلي: $B\,f(x) = x\,f(x)$ يقابل عملية الضرب بـ x.

إن المؤثر: $A = \frac{d^2}{dx^2}$ يدل على عملية اشتقاق مرتين بالنسبة لـ x ونكتب هنا: $A\,f(x) = f''(x)$. يمكن أيضاً اعتبار عملية التكامل بالنسبة لـ x مؤثراً. ونكتب $A = \int dx$. فإذا أثر A على تابع $f(x)$ تكون النتيجة هي تكامل $f(x)$ بالنسبة لـ x.

يمكننا أن نعمم الملاحظات السابقة كما يلي: إذا أثر مؤثر ما، A، على عناصر مجموعة $S = \{f\}$ تنتج عناصر من مجموعة أخرى $Y = \{g\}$، بمعنى أن حاصل تأثير A على أي عنصر من S يعطي عنصراً من Y، ويقال إن المؤثر A هو تطبيق (mapping) للمجموعة $S = \{f\}$ في المجموعة $Y = \{g\}$. يمثل التطبيق عادة بمخطط كالتالي:



نلاحظ من هذا المخطط أن كل عنصر من المجموعة S يقابل عنصراً واحداً في المجموعة Y، ولكن عنصراً من Y يمكن أن ينتج عن أكثر من عنصر واحد من المجموعة S.

سنهتم فيما يلي بنوع خاص من المؤثرات هي المؤثرات الخطية وذلك لأن المؤثرات التي تهمنا في كيمياء الكم في مؤثرات خطية.

المؤثرات الخطية:

لتكن هناك مجموعة خطية من العناصر مثل $S = \{f\}$، وليكن هناك مؤثر

A. يكون هذا المؤثر خطياً إذا كان حاصل تأثيره على أي تركيب خطي من عناصر S هو تركيب خطي من نواتج تأثير A على هذه العناصر أي :

$$A(c_1 f_1 + .. + c_n f_n) = c_1 (A f_1) + .. + c_n (A f_n) \qquad (١٤)$$

إذا كتبنا $g_i = A f_i$ ، نكتب العلاقة (١٤) كما يلي :

$$A(c_1 f_1 + .. + c_n f_n) = c_1 g_1 + .. + c_n g_n \qquad (١٥)$$

يقال أيضاً أن المؤثر الخطي A يحافظ على الصفة الخطية للمجموعة S بمعنى أن مجموعة العناصر g_i التي تنتج عن تأثير A على عناصر S هي أيضاً مجموعة خطية .

إن المؤثرات $\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}$ و $\int dx$ هي مؤثرات خطية تحافظ على الصفة الخطية لمجموعة التوابع القابلة للاشتقاق والقابلة للتكامل .

جرت العادة أيضاً على تعريف مايسمى : مؤثر المطابقة ، (Identity operator) وذلك لضرورات رياضية . إن مؤثر المطابقة I هو مؤثر إذا أثر على عنصر f من عناصر المجموعة S ينتج العنصر نفسه :

$$I f = f \qquad (١٦)$$

يمكن أيضاً تعريف مؤثر الصفر (Zero - operator) $\hat{o}$ بأنه مؤثر إذا أثر على أي عنصر من عناصر S كان الناتج عنصر الصفر .

$$\hat{o} f = \bar{o} \qquad (١٧)$$

يمكن أيضاً تعريف حاصل جمع مؤثرين A و B استناداً إلى العلاقة : $(A + B) f = A f + B f$ فنقول : إن حاصل جمع A و B هو مؤثر C تأثيره على أي عنصر f يساوي حاصل جمع تأثيري A و B على f ونكتب :

$$C = A + B \qquad (١٨)$$

إن جمع مؤثرين هو تبديلي، بمعنى أن $A+B = B+A$.

نعرف أيضاً حاصل ضرب مؤثرين A و B أحدهما بالآخر استناداً إلى العلاقة :

$$(A\,B)\,f = A\,(B\,f) \qquad (19)$$

أي أن حاصل ضرب A في B هو مؤثر تأثيره على أي عنصر f يساوي إلى حاصل تأثير B على f ثم تأثير A على (Bf) بنفس الترتيب . يجب أن نلاحظ هنا أن ضرب مؤثرين ليس تبديلياً في الحالة العامة، أي :

$$A\,B \neq B\,A \qquad (20)$$

إذا كان $AB = BA$ نقول إن المؤثرين A و B تبديليان (أو تبادليان) . (Commutative)

مثال : إذا كان A يمثل عملية اشتقاق بالنسبة لـ x، وكان B عملية ضرب بـ x، $\left(B = x\,,\, A = \frac{d}{d\,x}\right)$، يكون من الواضح هنا أن $AB \neq BA$ لأن :

$$\frac{d}{d\,x}\,(x.\,f) \neq x\,\frac{d}{d\,x}\,f$$

يمكن، كحالة خاصة، ضرب مؤثر ما A بنفسه فنحصل على مربع المؤثر : $A.\,A = A^2$. إن حاصل تأثير A^2 على عنصر f ينتج عن تكرار تأثير A مرتين .

مثال : ليكن $A = d\,/\,d\,x$. إن A^2 هنا هو المشتق الثاني :

$$A^2 = A.\,A = \left(\frac{d}{d\,x}\right)\left(\frac{d}{d\,x}\right) = \frac{d^2}{d\,x^2} \qquad (21)$$

يمكن تعميم هذه الخاصة، كما يتضح من العلاقات التالية :

$$A^2 = A.\,A\;;\; A^3 = A.\,A^2\;;\;\dots\;;\; A^n = A.\,A^{n-1} \qquad (22)$$

إن تأثير A^n على f يكافؤ تكرار تأثير A، n مرة متتالية .

نُعرّف أخيراً حاصل ضرب مؤثر A بعدد a . إن حاصل الضرب الناتج هنا (aA) هو أيضاً مؤثر تأثيره على عنصر f يكافؤ تأثير A على f مضروباً بـ a .

$$(a\,A)\,f = a\,(Af) \qquad (٢٣)$$

يمكننا الآن أن نستفيد من التعاريف والخصائص السابقة في تشكيل كثيرات حدود للمؤثرات . ليكن المؤثر A ، نستطيع أن نشكل كثيرة الحدود التالية من المرتبة n :

$$P(A) = a_0\,I + a_1\,A + a_2\,A^2 + .. + a_n\,A^n \qquad (٢٤)$$

الحد الأول $(a_0\,I)$ هو مؤثر المطابقة مضروباً بالعدد (أو الثابتة) a_0 ، والحدود الأخرى معناها واضح .

مثال : ليكن $A = d/dx$ ، فنكتب :

$$P(A) = a_0\,I + a_1\,\frac{d}{dx} + a_2\,\frac{d^2}{dx^2} + .. + a_n\,\frac{d^n}{dx^n} \qquad (٢٥)$$

يمكن البرهان بسهولة أنه إذا كان المؤثر A خطياً فإن كثيرة الحدود P(A) المعطاة بالمعادلة (٢٤) هي أيضاً مؤثر خطي .

المؤثرات المعاكسة (Inverse operators) :

ليكن المؤثر الخطي A الذي يؤثر على المجموعة الخطية $S = \{f\}$. يوجد ، في حالات خاصة ، للمؤثر A مؤثر معاكس نرمز له بـ A^{-1} يتصف بما يلي ، إذا كان :

$$A\,f = g \qquad (٢٦)$$

يكون :

$$f = A^{-1}\,g \qquad (٢٧)$$

يمكن ، استناداً إلى هذا التعريف أن نستنتج الخاصة التالية :

إذا ضربنا طرفي (٢٦) من اليسار بـ A^{-1} نحصل على:

$$A^{-1} A f = A^{-1} g = f \qquad (٢٨)$$

إذا قارنا العلاقة الأخيرة مع (١٦) نستنتج أن:

$$A^{-1} A = I \qquad (٢٩)$$

أي أن حاصل ضرب المؤثر A بمعاكسه A^{-1} هو مؤثر المطابقة. بمعنى آخر، أن A^{-1} يزيل أثر A.

إذا ضربنا الآن طرفي (٢٧) إلى اليسار بـ A نحصل على:

$$A f = A A^{-1} g \qquad (٣٠)$$

لكن الطرف الأول من هذه العلاقة يساوي g استناداً إلى (٢٦)، إذن:

$$A A^{-1} g = g$$

وهذا يعني أن:

$$A A^{-1} = I \qquad (٣١)$$

يمكن دمج الخاصتين (٢٩) و(٣٠) بعلاقة واحدة:

$$A^{-1} A = A A^{-1} = I \qquad (٣٢)$$

ليس من الضروري أن يكون لكل مؤثر خطي مؤثر معاكس له. يكون للمؤثر الخطي مؤثر معاكس إذا تحقق شرط معين يتضح من نص النظرية التالية التي نوردها هنا دون برهان:

نظرية: إذا كان A مؤثراً خطياً، يكون له معاكس إذا وفقط إذا كانت العلاقة: $A f = \overline{o}$ تتضمن بالضرورة أن $f = \overline{o}$.

هذا يعني أنه إذا كان أثر A على العنصر f لايساوي العنصر صفر إلا إذا كان العنصر f نفسه هو العنصر صفر $\overline{o}$، في هذه الحالة يكون لـ A معاكس. تتضمن

النظرية السابقة أيضاً أن العلاقتين (٢٦) و(٢٧) وحيدتا التعيين بمعنى أن العنصر g ينتج عن عنصر واحد فقط f تحت تأثير A ، وأن العنصر f ينتج عن عنصر واحد g فقط تحت تأثير A^{-1} . بمعنى آخر كل عنصر g من عناصر المجموعة $Y = \{g\}$ يقابله عنصر واحد فقط من $S = \{f\}$ والعكس صحيح . يقال هنا إن هناك تقابلاً واحداً لواحد بين عناصر S وعناصر Y .

تذكر أن معاكس (AB) يساوي إلى حاصل ضرب المعاكسين مع اختلاف الترتيب :

$$(A\,B)^{-1} = B^{-1}A^{-1} \qquad (٢٣)$$

بعض الخصائص الأخرى للمؤثرات الخطية :

تتصف مجموعة المؤثرات الخطية التي لكل منها مؤثر معاكس بجميع صفات الفراغ الخطي التي أتينا على ذكرها (العلاقات ١-٩) .

وبالفعل إذا كانت المؤثرات $A_1,\ A_2\ ,\ ..,\ A_n$ خطية فإن أي تركيب خطي منها :

$$a_1\ A_1\ + a_2\ A_2\ +..+\ a_n\ A_n$$

هو أيضاً مؤثر خطي ، أضف إلى ذلك أنه إذا كان لكل منها معاكس فإنه يوجد للمجموع الخطي منها معاكس أيضاً ، هو المجموع الخطي لمعاكسات هذه المؤثرات :

$$a_1\ A_1^{-1}\ + a_2\ A_2^{-1}\ +..+\ a_n\ A_n^{-1}$$

إن معاكس المؤثر الخطي هو مؤثر خطي أيضاً . يمكننا أن نستنتج أيضاً أن مجموعة المؤثرات الخطية مع معاكساتها مغلقة تحت عمليتي الجمع والضرب بعدد . هذا يعني أنها تشكل فراغاً خطياً ، يدعى هذا الفراغ : فراغ المؤثرات الخطية أو فراغ المؤثرات (Operator space) .

المؤثر المشارك (أو المرافق) (adjoint operator):

لكل مؤثر خطي A معرّف على مجموعة خطية من التوابع مؤثر يقابله، نرمز له بـ A^+ يحقق العلاقة التالية:

$$\int_a^b (A^+ f^*)\, g\, d v = \int_a^b f^* (A g)\, d v \qquad (٣٤)$$

حيث f و g تابعان من المجموعة الخطيّة و a و b حدود التكامل المحدود. يُدعى المؤثر A^+ المؤثر المشارك (أو المرافق) لـ A. أو اختصاراً: مشارك A. النجمة في التكامل تعني المرافق العقدي للتابع.

مثال: لنفتش عن مشارك المؤثر: $A = \frac{\partial}{\partial x}$. إن مجموعة التوابع التي تهمنا في كيمياء الكم هي مجموعة توابع الموجة وهي تتصف بصفات كنا ذكرناها سابقاً. من هذه الصفات أن قيمة التابع في اللانهاية (أي من أجل $x = \pm \infty$ مثلاً) تساوي الصفر. لهذا سنفترض أن المؤثر A ومشاركه يؤثران على مثل هذه التوابع. يمكننا استناداً إلى ذلك أن نكتب أيضاً مايلي:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} (f^* g)\, d x = 0 \qquad (٣٥)$$

أو:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial f^*}{\partial x} \right) g + f^* \frac{\partial g}{\partial x} \right] d x = 0$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f^*}{\partial x} \right) g\, d x = \int_{-\infty}^{\infty} f^* \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) d x \qquad (٣٦)$$

من ناحية أخرى، يجب أن يحقق مشارك A، أي A^+ العلاقة (٣٤) حسب التعريف، لذلك إذا قارنا (٣٦) مع (٣٤) طرفاً مع طرف، نستنتج أن:

$$\left(A^+ f\right)^* = -\frac{\partial}{\partial x} f^* = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^*$$

(انظر في التمرين (٢) في نهاية الفصل). أي أن مشارك A هو:

$$A^+ = -\frac{\partial}{\partial x}$$

مثال آخر: لنفتش عن مشارك المؤثر $A = -i\frac{\partial}{\partial x}$، حيث $i = \sqrt{-1}$.

نضرب هنا طرفي المساواة (٣٥) بـ $-i$ فنحصل على المساواة الصحيحة التالية:

$$\int_{-\infty}^{\infty} -i\frac{\partial}{\partial x}\left(f^* g\right) dx = 0 \qquad (٣٧)$$

نتابع العمل على المنوال السابق فنصل إلى مايلي:

$$\int_{-\infty}^{\infty} i\left(\frac{\partial f^*}{\partial x}\right) g\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} f^*\left(-i\frac{\partial g}{\partial x}\right) dx$$

نقارن هذه العلاقة مع (٣٤) فنستنتج مايلي:

$$\left(A^+ f\right)^* = i\left(\frac{\partial f^*}{\partial x}\right) = \left(i\frac{\partial f^*}{\partial x}\right) = \left(-i\frac{\partial f}{\partial x}\right)^*$$

(انظر في التمرين (٢) في نهاية الفصل)، نستنتج إذن أن مشارك المؤثر $A = -i\partial/\partial x$ هو $A^+ = -i\partial/\partial x$ أيضاً. أي أن $A = A^+$ في هذه الحالة.

تتصف المؤثرات المشاركة في الحالة العامة بالصفات التالية:

أ – إن المؤثر المشارك لـ: $A = c$ حيث c مقدار ثابت حقيقي أو عقدي (أي

A هنا هو عملية ضرب بثابتة c) يساوي c^* ونكتب $A^+ = c^*$، حيث c^* هو المرافق العقدي لـ c.

ب – إن مشارك مجموع مؤثرين خطيين يساوي إلى مجموع مشاركيهما:

$$(A + B)^+ = A^+ + B^+ \qquad (٣٨)$$

جـ – إن مشارك جداء (حاصل ضرب) مؤثرين خطيين يساوي جداء مشاركيهما مع اختلاف الترتيب:

$$(AB)^+ = B^+ A^+ \qquad (٣٩)$$

د – إن مشارك المؤثر المشارك A^+ هو A أي $A = (A^+)^+$.

المؤثرات الهرميتية (Hermitian operators):

المؤثرات الهرميتية هي مؤثرات خطيّة ذات صفات متميزة تلعب دوراً هاما في كيمياء الكم.

تعريف ١: المؤثر الهرميتي هو مؤثر خطّي يساوي مشاركه، أي أنه يتصف بما يلي:

$$A = A^+ \qquad (٤٠)$$

ينتج من هذا التعريف ومن العلاقة (٣٤) تعريف مكافئ آخر للمؤثر الهرميتي:

تعريف ٢: المؤثر الهرميتي هو مؤثر خطّي يحقق العلاقة التالية:

$$\int_a^b (Af)^* \, g \, d\,v = \int_a^b f^* \, (Ag) \, d\,v \qquad (٤١)$$

حيث f و g تابعان من مجموعة التوابع الخطّية التي يؤثر عليها المؤثر A.

إن المؤثر $A = -i\,\partial / \partial x$ هو مؤثر هرميتي لأنه يساوي مشاركه، بينما المؤثر $A = \partial / \partial x$ ليس هرميتياً.

تتصف المؤثرات الهرميتية بالصفات العامة التالية التي يمكن البرهان عليها بسهولة:

أ - إن مجموع مؤثرين هرميتين هو مؤثر هرميتي أيضاً.

ب - إن جداء مؤثرين هرميتين ليس مؤثراً هرميتياً إلا إذا كان المؤثران تبادليين، أي بفرض أن A و B هرميتيان:

إذا كان $A\,B \neq B\,A$ فإن الجداء ليس هرميتياً.

وإذا كان: $AB = BA$ فإن الجداء (AB) أو (BA) هرميتي.

جـ - إن جداء (حاصل ضرب) مؤثر هرميتي A بثابتة حقيقية c هو هرميتي، أي (cA) هو مؤثر هرميتي. أما جداء المؤثر الهرميتي A بثابتة عقدية c فليس هرميتياً، وذلك لأن: $(cA)^{+} = c^{*}\ A^{+} = c^{*}\ A \neq c\,A$.

د - إذا كان كل من A و B هرميتياً فإن المؤثر التالي $[BA+AB]$ هو مؤثر هرميتي أيضاً.

معادلة القيم الخاصة والتوابع الخاصة:

تعريف: ليكن A مؤثراً خطياً يقع تأثيره على توابع المجموعة الخطّية $\{\psi_i\}$، (يقال أحياناً أن A معرّف على المجموعة $\{\psi_i\}$) إذا كان هناك تابع، مثل ψ من المجموعة $\{\psi_i\}$ وعدد ما a يحققان العلاقة التالية:

$$A\,\psi = a\,\psi \qquad (٤٢)$$

نقول بالتعريف إن ψ تابع خاص لـ A وأن a قيمة خاصة لـ A. تدعى المعادلة (٤٢) أيضاً معادلة قيم خاصة.

من أهم الأمثلة على معادلة القيم الخاصة في كيمياء الكم هي معادلة

شرودنغر نفسها. وبالفعل إن معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجسيم مثلاً تكتب كما رأينا سابقاً على الشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\,\psi(x) \qquad (٤٣)$$

إن المقدار الموجود بين قوسين هو مجموع مؤثرين خطيين هرميتيين فهو إذن مؤثر خطّي هرميتي، نرمز له عادة بالرمز H:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x) \qquad (٤٤)$$

ونكتب معادلة شرودنغر (٤٣) على النحو التالي:

$$H\,\psi=E\,\psi \qquad (٤٥)$$

تشبه هذه المعادلة المعادلة (٤٢) أي أنها معادلة قيم خاصة. يُدعى التابع ψ الذي هو حل لمعادلة شرودنغر، تابع خاص لـ H، وتُدعى E قيمة خاصة لـH. يوجد عدد كبير عادة من التوابع الخاصة والقيم الخاصلة لـH.

سنبين فيما يلي أن القيم الخاصة لأي مؤثر هرميتي هي بالضرورة قيم حقيقية (وليست عقدية). بالفعل، ليكن A هرميتياً وليكن ψ تابعاً خاصاً له يقابل القيمة الخاصة a، أي:

$$A\,\psi=a\,\psi$$

يحقق المؤثر A العلاقة (٤١) من أجل أي زوج من التوابع f و g من المجموعة $\{\psi_i\}$ وهو يحققها أيضاً من أجل: $f=g=\psi$.

إذن لدينا:

$$\int (A\psi)^*\,\psi\,dv=\int \psi^*\,(A\psi)\,dv$$

أو :

$$\int (a\psi)^* \psi\, dv = \int \psi^* (a\psi)\, dv$$

$$a^* \int \psi^* \psi\, dv = a \int \psi^* \psi\, dv$$

ينتج من ذلك أن :

$$a^* = a$$

أي أن المرافق العقدي للعدد a يساوي العدد a نفسه . هذه الصفة لاتتوفر إلا في الأعداد الحقيقية مما يبين أن a حقيقي . نخلص مما سبق إلى مايلي :

خاصة ١ : إن القيم الخاصة لأي مؤثر هرميتي هي أعداد حقيقية .

تطبيق : إن المؤثر H في معادلة شرودنغر (٤٥) هو هرميتي وقيمه الخاصة E هي قيم حقيقية . هذه القيم هي في الواقع مستويات طاقة الجملة المدروسة .

سنذكر فيما يلي أيضاً بعض الخصائص الأخرى للتوابع الخاصة والقيم الخاصة ، الهامة في كيمياء الكم .

خاصة ٢ : إذا كان ψ تابعاً خاصاً للمؤثر الخطي A و a قيمته الخاصة ، فإن حاصل ضرب ψ بأي ثابتة ، c هو أيضاً تابع خاص لـ A ويقابل نفس القيمة الخاص a .

ليكن : $A\psi = a\psi$ ، نضرب طرفي هذه المساواة بثابتة c فنحصل على :

$$cA\psi = c(a\psi)$$

أو :

$$A(c\psi) = a(c\psi)$$

مما يدل على أن الجداء (حاصل الضرب) $c\psi$ هو تابع خاص لـ A ويقابل

القيمة الخاصة a نفسها. تفيد هذه الخاصة في عملية تنظيم التابع ψ . فإن لم يكن منظماً، فيمكن ضربه بثابتة c بحيث يصبح منظماً ويكون التابع الجديد $c\,\psi$ تابعاً خاصاً لـ A ويقابل نفس القيمة الخاصة a.

إن عكس الخاصة ٢ صحيح أيضاً، أي إذا كان كل من ψ_1 و ψ_2 تابعاً خاصاً لـ A ويقابل نفس القيمة الخاصة a، وكانت a غير متعدّدة، فإن أحد التابعين ينتج عن الآخر بضربه بثابتة. وبالفعل ليكن $A\,\psi_1 = a\,\psi_1$ و $A\,\psi_2 = a\,\psi_2$، بما أن a ليست متعددة، لايمكن أن يكون ψ_1 مستقلاً عن ψ_2 ، لأنه إذا افترضنا جدلاً أن ψ_1 مستقل عن ψ_2 ينتج عن ذلك أن القيمة الخاصة a متعددة خلافاً للفرض.

وبالفعل لنضرب طرفي أولى المعادلتين السابقتين بـ c ونطرح الناتج من المعادلة الثانية فنحصل على مايلي:

$$A\left(\psi_2 - c\,\psi_1\right) = a\left(\psi_2 - c\,\psi_1\right)$$

فإذا كان: $\left(\psi_2 - c\,\psi_1\right) \neq 0$ هذا يعني أن التابع $\left(\psi_2 - c\,\psi_1\right)$ هو تابع خاص مختلف عن كل من ψ_1 و ψ_2 ويقابل القيمة الخاص a، أي أن هذه القيمة متعددة خلافاً للفرض. إذاً يجب أن يكون: $\psi_2 - c\,\psi_1 = 0$ أي $\psi_2 = c\,\psi_1$.

خاصة ٣: إذا كان ψ تابعاً خاصاً للمؤثر A وكان هناك مؤثر آخر B يتبادل مع A، أي يحقق العلاقة: $AB = BA$ فإن التابع $(B\,\psi)$ هو أيضاً تابع خاص لـ A.

وبالفعل ليكن $A\,\psi = a\,\psi$ و $AB = BA$ (حسب الفرض). نضرب طرفي أولى هاتين العلاقتين بـ B فنجد مايلي:

$$B\,(A\,\psi) = B\,(a\,\psi)$$

$$A(B\,\psi) = a\,(B\,\psi)$$

أي أن التابع ($B\ \psi$) هو أيضاً تابع خاص لـ A ويقابل القيمة الخاصة a. إذا كانت القيمة a غير متعددة، ينتج استناداً إلى عكس الخاصة ٢، أن: $B\ \psi = c\ \psi$ مما يعني، في هذه الحالة أن ψ هو أيضاً تابع خاص للمؤثر B.

يمكننا أن نستنتج مما سبق أنه إذا كان A و B تبادليين يكون لهما في الحالة العامة توابع خاصة مشتركة. يوجد لهذه الخاصة تطبيقات كثيرة وهامة في كيمياء الكم، لاسيما عند إيجاد الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر. نذكر على سبيل المثال أن بعض العمليات التناظرية هي مؤثرات خطّية تتبادل مع المؤثر H (المؤثر الهاملتوني)، وهذا يعني أن التوابع الخاصة لـ H هي توابع خاصة للمؤثرات التناظرية أيضاً، وهذا يساعد على إيجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودنغر، عن طريق إيجاد توابع خاصة مناسبة للعمليات التناظرية بالمسألة المدروسة، لكننا لن ندخل في التفصيلات هنا، بل نكتفي بالإشارة إلى أن تطبيقات نظرية الزمر (Group Theory) في كيمياء الكم تقوم على مثل هذه الأمور.

خاصة ٤: إن التوابع الخاصة لمؤثر هرميتي والتي تقابل قيماً خاصة مختلفة بعضها عن بعض هي توابع متعامدة فيما بينها.

ليكن A مؤثراً هرميتياً، وليكن f و g تابعين خاصين له:

$$A\ f = a\ f \tag{٤٦}$$

$$A\ g = b\ g \tag{٤٧}$$

a و b عددان حقيقيان لأن A هرميتي. نأخذ المرافق العقدي للمعادلة (٤٧):

$$(A\ g)^* = b\ g^* \tag{٤٨}$$

إذا ضربنا الآن طرفي (٤٦) بـ g^* وطرفي (٤٨) بـ f وكاملنا على جميع

الفضاء، نحصل على العلاقتين التاليتين:

$$\int g^* (A f)\, d v = a \int g^* f\, d v \qquad (٤٩)$$

$$\int f (A g)^* \, d v = b \int g^* f\, d v \qquad (٥٠)$$

نطرح هاتين العلاقتين إحداهما من الأخرى فنجد:

$$\int f(A g)^* \, d v - \int g^* (Af)\, d v = (b - a) \int g^* f\, d v \qquad (٥١)$$

بما أن A هرميتي ويحقق العلاقة (٤١) فإن الطرف الأيسر من المعادلة السابقة يساوي الصفر. ينتج عن ذلك أن:

$$(b - a) \int g^* f\, d v = 0 \qquad (٥٢)$$

إذا كانت $b \neq a$ يكون $\int g^* f\, d v = 0$ أي أن التابعين f و g متعامدان. أما إذا كانت $b = a$، بمعنى آخر إذا كانت القيمة a متعددة فليس من الضروري أن يكون f و g متعامدين، ولكن يمكن في هذه الحالة إستبدال g,f بتركيبين خطيّين منهما، ومتعامدان فيما بينهما مما يسمح لنا بالقول بأن التوابع الخاصة لمؤثر هرميتي تشكل مجموعة متعامدة فيما بينها.

نذكر هنا كمثال أن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر لجسيم في حفرة كمون تشكل مجموعة متعامدة من التوابع.

نظرية النشر (Expansion theorem):

لقد ذكرنا فيما سبق أنه يمكن، في الفراغ الخطي الذي له قاعدة، نشر أي عنصر f من هذا الفراغ بهذه القاعدة. ونذكر هنا أيضاً أن التوابع (الدوال) الخاصة

لمؤثر خطيّ A تشكل قاعدة تامة من التوابع المتعامدة فيما بينها. تنتمي هذه القاعدة إلى الفراغ الخطي المكون من جميع التوابع حسنة التصرف.

نلخص هذا القول بما يلي:

١- تشكل مجموعة التوابع الخاصة للمؤثر A قاعدة تامة من التوابع المتعامدة فيما بينها.

٢- كل تابع f مربعه قابل للتكامل يمكن نشره في القاعدة السابقة على النحو التالي:

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n \qquad (٥٣)$$

حيث ψ_n هي الحلول الخاصة للمؤثر A و c_n أمثال عددية يمكن حسابها كما يلي:

إذا ضربنا طرفي (٥٣) بـ ψ_i^* مثلاً وكاملنا نحصل على مايلي:

$$\int \psi_i^* f \, d v = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \int \psi_i^* \psi_n \, d v = c_i \int \psi_i^* \psi_i \, d v$$
$$= c_i \qquad (٥٤)$$

إن التكاملات الأخرى في الطرف الأيمن من المعادلة (٥٤) تساوي الصفر نظراً لتعامد مجموعة التوابع ψ_n فيما بينها. تفيد العلاقة (٥٤) في حساب الثوابت c_n.

يستفاد من نظرية النشر في إيجاد الحل العام لمعادلة شرودنغر $H \psi = E \psi$. فإذا كانت الحلول الخاصة لهذه المعادلة هي $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ .. فإن الحل العام ψ

لهذه المعادلة يكتب على النحو التالي:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n \qquad (٥٥)$$

سنرى بعض التطبيقات على هذه النظرية فيما بعد.

الفرضيات الأساسية في ميكانيك الكم:

بعد أن عرضنا لبعض المفاهيم الرياضية الأساسية المستخدمة في كيمياء الكم، نوجز فيما يلي الفرضيات الأساسية التي يقوم عليها ميكانيك الكم. تؤدي هذه الفرضيات إلى صياغة لميكانيك الكم ليس فيها تناقضات، كما أنها تؤدي إلى استنتاجات تؤيدها الملاحظات التجريبية مما يبين سلامة هذه الفرضيات.

الفرضية الأساسية الأولى: إن حالة أية جملة (فيزيائية أو كيميائية) تتحدّد بواسطة تابع موجة ψ، ويمكن استنتاج جميع المعلومات (الفيزيائية أو الكيميائية) عن هذه الجملة من هذا التابع.

الفرضية الأساسية الثانية: كل مقيس (أي مقدار قابل للقياس) يقابله مؤثر هرميتي له قاعدة تامة من التوابع الخاصة.

نبين فيما يلي المؤثرت الهرميتية المقابلة لبعض المقادير:

إن المؤثرات المقابلة لمركبات كمية حركة جسيم على المحاور الثلاثة هي:

$$P_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$P_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \qquad (٥٦)$$

$$P_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

حيث $\hbar = h / 2\pi$ ،h ثابتة بلانك و $i = \sqrt{-1}$.

المؤثرات المقابلة لإحداثيات جسيم هي المتحولات z, y, x نفسها، وإن المؤثر المقابل لأي مقدار تابع لهذه المتحولات فقط مثل الطاقة الكامنة (طاقة الموضع) لجسيم في حقل كمون محافظ $V(x, y, z)$ هو التابع نفسه.

تساوي الطاقة الكلية لجملة مكونة من عدة جسيمات إلى مجموع طاقتيها الحركية T، والكامنة V:

$$E = T + V \tag{٥٧}$$

لهذا فإن المؤثر المقابل للطاقة E لجملة مستقرة (أو في حالة شبه مستقرة) يساوي مجموع المؤثرين المقابلين للطاقة الحركية لجسيمات هذه الجملة وطاقتها الكامنة. يمكن استنتاج المؤثر المقابل للطاقة الحركية لجسيم استناداً إلى العلاقة التالية:

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{P^2}{2m}$$

$$T = \frac{1}{2m}\left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\right) \tag{٥٨}$$

إذا بدلنا الآن مركبات كمية الحركة P_x, P_y, P_z بالمؤثرات المقابلة لها من (٥٦) ولاحظنا أن المؤثر المقابل لـ P_x^2 مثلاً يساوي إلى مربع المؤثر المقابل لـ P_x، أي:

$$P_x^2 \rightarrow \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{٥٩}$$

فإننا نحصل على المؤثر المقابل للطاقة الحركية لجسيم :

$$T \to -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2 \quad (٦٠)$$

حيث وضعنا :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

يدعى ∇^2 مؤثر لابلاس.

نستنتج إذن أن المؤثر المقابل للطاقة الكلية لجسيم في حالة الاستقرار، أو في حالة شبه مستقرة يُعطى بالعلاقة التالية :

$$E \to H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z) \quad (٦١)$$

يُدعى المؤثر H المقابل للطاقة الكلية المؤثر الهاملتوني أو اختصاراً: الهاملتوني.

يمكن كتابة معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن على هذا الأساس، على الشكل التالي :

$$H\psi = E\psi \quad (٦٢)$$

وهي معادلة قيم خاصة كما ذكرنا سابقاً.

قاعدة : لكتابة معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لجملة ما مكونة من مجموعة من الجسيمات (كالالكترونات والنوى مثلاً) نكتب أولاً الطاقة الحركية الكلاسيكية للجملة بتابعية كميات حركة الجسيمات فيها :

$$T = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\frac{1}{m_j}\left(P_{x,j}^2 + P_{y,j}^2 + P_{z,j}^2\right) \quad (٦٣)$$

حيث n عدد الجسيمات في الجملة. نستبدل بعد ذلك كل مركبة كمية حركة بالمؤثر المقابل لها من (٥٦) فنحصل على المؤثر المقابل للطاقة الحركية الكلية للجملة:

$$T \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \qquad (٦٤)$$

هذه العلاقة هي تعميم للعلاقة (٦٠). نكتب بعد ذلك الطاقة الكامنة الكلية للجملة V (تختلف V باختلاف طبيعة القوى التي تؤثر في جسيمات الجملة).

إن المؤثر المقابل لـ V هو التابع V نفسه كما ذكرنا. نجمع أخيراً المؤثرين الناتجين فنحصل على الهاملتوني H الخاص بالجملة.

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + V(x_j, y_j, z_j) \qquad (٦٥)$$

حيث رمزنا بـ (x_j, y_j, z_j) إلى مجموعة إحداثيات الجسيمات في الجملة. نعوض الآن H من (٦٥) في المعادلة العامة (٦٢) فنحصل على معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن للجملة المدروسة. هذه المعادلة هي معادلة تفاضلية خطّية وحلولها الخاصة ψ_i هي التوابع الخاصة لـ H (أو للجملة المدروسة) وتمثل مختلف حالات الجملة المستقرة أو شبه المستقرة. إن القيم الخاصة، E_i، المقابلة للتوابع الخاصة ψ_i هي طاقات الجملة في حالاتها المستقرة أو شبه المستقرة (تدعى الحالات شبه المستقرة أيضاً حالات التهيج).

الفرضية الأساسية الثالثة (معادلة شرودنغر التابعة للزمن):

إن حالة الاستقرار وحالات شبه الاستقرار لجملة تُمثَّل في الحالة العامة بتوابع دورية للإحداثيات المكانية لجسيمات الجملة وللزمن. إن السعات (أي

الجزء غير التابع للزمن) في هذه التوابع هي الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن، بينما التوابع الدورية التابعة للزمن نفسها هي حلول لمعادلة، يمكن الحصول عليها من المعادلة (٦٢) بعد استبدال E بالمؤثر التالى :

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \qquad (٦٦)$$

حيث تصبح معادلة شرودنغر للجملة المدروسة كما يلي :

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (٦٧)$$

H هو الهاملتوي المبين في المعادلة (٦٥). تُدعى المعادلة (٦٧) السابقة معادلة شرودنغر التابعة للزمن، وسنعود لدراسة خصائصها في الفقرات اللاحقة.

الفرضية الأساسية الرابعة (دستور القيمة المتوسطة):

إذا كانت الجملة المدروسة موجودة في حالة كوانتية يمثلها تابع الموجة ψ وكان A مؤثراً هرميتياً يقابل مقداراً فيزيائياً ما، فإن القيمة المتوقعة من قياس المقدار الفيزيائي المذكور تُعطى بالدستور التالي الذي يُدعى دستور القيمة المتوسطة :

$$< A > = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* A \psi \, dv}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi \, dv} \qquad (٦٨)$$

يُجرى التكامل على كل الفضاء (أو في المجال الذي يكون فيه ψ معرّفاً ومحدود القيمة). تُدعى < A > القيمة المتوسطة أو القيمة المتوقعة للمقدار

الفيزيائي المقابل لـ A . إذا كان التابع ψ منظماً يصبح المقام في الدستور السابق مساوياً للواحد، ويكتب حينئذ على الشكل التالي:

$$< A > = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \, A \, \psi \, d v \qquad (٦٩)$$

مثال: لنفرض أن جسيماً يتحرك في الاتجاه الموجب على المحور $\overrightarrow{ox}$ وإن تابع موجته هو:

$$\psi (x, t) = c \, e^{i (K x - E. t/ \hbar)} \qquad (٧٠)$$

يُمثل هذا التابع في الواقع موجة مستوية تسير في الاتجاه الموجب لـ $\overrightarrow{ox}$ ، وهو حل خاص لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن لجسيم طليق. يمكن أن نحسب القيمة المتوسطة (أو المتوقعة من القياس) لكمية حركة الجسيم كما يلي: إن المؤثر المقابل لكمية حركة الجسيم على المحور $\overrightarrow{ox}$ هو $-i \hbar \, \partial / \partial x$ وإن حاصل تأثيره على التابع ψ هو:

$$- i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \left[c \, e^{i (K x - E. t/ \hbar)} \right] = \hbar K \psi$$

نطبق الدستور (٦٨) فنجد:

$$< P_x > = \frac{\hbar K \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \; \psi \, d x}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \; \psi \, d x} = \hbar K \qquad (٧١)$$

هذا يعني أن القيمة التي نتوقعها من قياس كمية حركة الجسيم تساوي إلى $\hbar K$.

لنفرض الآن، في الحالة العامة أن التوابع الخاصة للمؤثر الهرميتي A هي المجموعة $\{\phi_i\}$. تُشكل هذه المجموعة قاعدة تامة. لنفرض أيضاً أن تابع موجة الجملة هو ψ . يمكن استناداً إلى نظرية النشر، أن ننشر ψ في القاعدة $\{\phi_i\}$ ، أي :

$$\psi = \sum c_i \phi_i \qquad (٧٢)$$

بفرض أن مجموعة التوابع $\{\phi_i\}$ منظمة، نطبق الدستور (٦٨) فنحصل على مايلي:

$$< A > = \frac{\int \left(\sum_j c_j \phi_j\right)^* A \left(\sum_k c_k \phi_k\right) d v}{\int \sum_j c_j^* \phi_j^* \sum_k c_k \phi_k \, d v}$$

$$= \frac{\sum_j \sum_k c_j^* c_K \int \phi_j^* A \phi_k \, d v}{\sum_j \sum_k c_j^* c_K \int \phi_j^* \phi_k \, d v}$$

وبما أن التوابع ϕ_k هي توابع خاصة فإن $A \phi_k = a_k \phi_k$ حيث a_k القيمة الخاصة المقابلة لـ ϕ_k نستطيع إذن أن نكتب :

$$< A > = \frac{\sum_j \sum_K c_j^* c_K a_K \int \phi_j^* \phi_k \, d v}{\sum_j \sum_K c_j^* c_K \int \phi_j^* \phi_k \, d v}$$

$$< A > = \frac{\sum_k c_k^* c_k a_k}{\sum_k c_k^* c_k} \qquad (٧٣)$$

لقد اعتمدنا في العلاقة الأخيرة على كون التوابع $\{\phi_i\}$ متعامدة ومنظمة.

تتضمن هذه العلاقة الهامة المعنى الاحتمالي التالي: يمثل الحد: $(c_K^* c_K)$ احتمال كون نتيجة قياس المقدار الفيزيائي الممثل بـ A مساوية إلى القيمة الخاصة a_k. ويُمثل المجموع $\sum_K c_K^* c_K$ مجموع احتمالات مختلف القيم الخاصة، والطرف الأيمن من العلاقة هو متوسط القيم التي يمكن أن تنتج عن قياس A. لهذا السبب يُدعى المقدار $< A >$ المعطى بالدستور (٦٨) القيمة المتوسطة أو القيمة المتوقعة. يجب الانتباه هنا إلى أن القيمة المتوقعة $< A >$ هي القيمة التي يُتوقع أن تنتج عن القياس دون أن تغير عملية القياس من التابع ψ أي دون أن تغير عملية القياس من حالة الجملة (النظام).

يمكننا الآن أن نستنتج بعض الخصائص للقيمة المتوسطة:

خاصة ١: إذا كان التابع ψ الذي يصف حالة الجملة المدروسة تابعاً خاصاً للمؤثر الهرميتي A، فإن القيمة المتوسطة (أو المتوقعة) لـ A هي القيمة الخاصة a المقابلة للتابع ψ. وبالفعل، إذا كان $A\psi = a\psi$ فإن الدستور (٦٨) يؤدي في هذه الحالة إلى مايلي:

$$< A > = \frac{\int \psi^* (A\psi)\, dv}{\int \psi^* \psi\, dv} = \frac{\int \psi^* (a\psi)\, dv}{\int \psi^* \psi\, dv} = a \qquad (٧٤)$$

هذه النتيجة الهامة تعني مايلي: إذا كان التابع ψ الذي يمثل حالة الجملة تابعاً

خاصاً للمؤثر A فإن قياس المقدار الفيزيائي A يؤدي إلى القيمة الدقيقة a (وليس إلى قيمة متوسطة).

خاصة ٢ : إن القيمة المتوسطة لمجموع مؤثرين خطّيين تساوي إلى مجموع قيمتيهما المتوسطتين. وبالفعل، لدينا:

$$< A + B > = \frac{\int \psi^* (A + B) \psi d v}{\int \psi^* \psi d v} = \frac{\int \psi^* A \psi d v + \int \psi^* B \psi d v}{\int \psi^* \psi d v}$$

أي:

$$< A + B > = < A > + < B > \qquad (٧٥)$$

ينتج عن الخاصتين (١ و٢) السابقتين النتيجة الهامة التالية: إذا كان ψ تابعاً خاصاً لأحد المؤثرين فقط، وليكن A مثلاً، فإن القياس يعطي القيمة الدقيقة للمقدار A بينما لايعطي سوى القيمة المتوسطة للمقدار الآخر B. أما إذا كان ψ تابعاً خاصاً لكلا المؤثرين A و B فإن القياس يعطي القيمة الدقيقة (المحددة بدون أخطاء محتملة) لكلا المقدارين الممثلين بالمؤثرين A و B. لقد وجدنا سابقاً أن المؤثرات التبادلية لها توابع خاصة مشتركة لذلك يمكن أن نستنتج النتيجة التالية: إن المقادير الفيزيائية أو الكيميائية الممثلة بمؤثرات تبادلية يمكن قياسها معاً وبدقة (بدون أخطاء محتملة). أما المقادير الممثلة بمؤثرات غير تبادلية فلا يمكن، في الحالة العامة، قياسها بدقة وبآن واحد. تنسجم هذه النتيجة، كما هو واضح مع مبدأ اللاحتمية الذي مرّ ذكره سابقاً. نذكر كمثال على ذلك، أن فاصلة الجسيم (أي موقعه) وكمية حركته يُمثلان بمؤثرين غير تبادليين لذلك لايمكن قياس هذين

المقدارين بآن واحد قياساً دقيقاً. إن القياس الدقيق لأحدهما يجعل المقدار الآخر غير مُحدّد بدقة ولكن يبقى بالإمكان معرفة قيمة متوسطة (أو محتملة) له.

حلّ معادلة شرودنغر التابعة للزمن:

ذكرنا فيما سبق أن معادلة شرودنغر التابعة للزمن تكتب على الشكل العام التالي:

$$H\,\psi(x_j, y_j, z_j, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x_j, y_j, z_j, t) \qquad (٧٦)$$

حيث (x_j, y_j, z_j) ترمز إلى إحداثيات الجسيمات في الجملة المدروسة و t ترمز إلى الزمن، H، المؤثر الهاملتوني، يُعطى بالعلاقة (٦٥). يمكن إيجاد حلول خاصة للمعادلة السابقة (٧٦) بطريقة فصل المتحولات حيث نفصل متحول الزمن t عن المتحولات المكانية أو الإحداثيات (x_j, y_j, z_j). لهذا نفتش عن حلول خاصة من الشكل التالي:

$$\psi(x_j, y_j, z_j, t) = \psi(x_j, y_j, z_j).\,\phi(t) \qquad (٧٧)$$

إذا عوضنا هذا التابع في المعادلة (٧٦) وتذكرنا أن المؤثر H يؤثر فقط على الإحداثيات المكانية، نحصل على مايلي:

$$\phi(t)\,H\,\psi(x_j, y_j, z_j) = \psi(x_j, y_j, z_j)\left(i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}\right) \qquad (٧٨)$$

نقسم على الجداء: $\psi(x_j, y_j, z_j).\,\phi(t)$

فنحصل على:

$$\frac{1}{\psi(x_j, y_j, z_j)} H\psi(x_j, y_j, z_j) = \frac{i\hbar}{\phi(t)} \cdot \frac{d\phi(t)}{dt} \qquad (٧٩)$$

إن الطرف الأيسر من هذه المعادلة لايتعلق سوى بالإحداثيات المكانية بينما الطرف الأيمن منها لايتعلق سوى بالزمن، والمساواة قائمة بينهما مهما كانت قيم هذه المتحولات. هذا الأمر لايتم إلا إذا كان كل طرف من طرفي المعادلة ثابتاً. لنفرض إذن أن كل طرف يساوي ثابتة E. هكذا نحصل على المعادلتين التاليتين:

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \qquad (٨٠)$$

$$H\psi(x_j, y_j, z_j) = E\psi(x_j, y_j, z_j, t) \qquad (٨١)$$

يمكن حل المعادلة (٨٠) بسهولة، حيث نكتبها كما يلي:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{E\,dt}{i\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}dt$$

ثم نكامل الطرفين فنحصل على:

$$\ln\phi(t) = -\frac{iE}{\hbar}t$$

أو:

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar} \qquad (٨٢)$$

أما المعادلة (٨١) فهي في الواقع معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن للجملة المدروسة، وحلولها الخاصة تمثل، كما ذكرنا سابقاً، حالات الاستقرار وشبه

الاستقرار للجملة. لتكن هذه الحلول هي $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_n, ...$ وتقابل قيم (مستويات) الطاقة $E_1, E_2, ..., E_n, ...$ إن كل حل من هذه الحلول يقابل قيمة للطاقة E_n، أي يقابل في نفس الوقت تابعاً $\phi(t)$ (العلاقة ٨٢)، لأن $\phi(t)$ يتعلق بـ E. هكذا نرى أن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن لها الشكل العام التالي:

$$\psi_n(x_j, y_j, z_j, t) = \psi_n(x_j, y_j, z_j)\, e^{-iE_n . t/\hbar} \qquad (٨٣)$$

نستنتج مما سبق مايلي:

قاعدة: لإيجاد الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن لجملة ما، نوجد أولاً الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لهذه الجملة ثم نضرب كل حل بالتابع: $e^{-iE_n . t/\hbar}$، حيث n تدل على رقم الحل ψ_n ورقم مستوى الطاقة E_n.

مثال: إن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر لجسيم في حفرة كمون هي:

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) . e^{-i n^2 \pi^2 \hbar t / 2 m a^2} \qquad (٨٤)$$

حيث: $n = 1, 2, 3, .., \infty$

لإيجاد الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن نستخدم نظرية النشر. تشكل الحلول الخاصة (٨٣) قاعدة تامة من التوابع، لذلك نستطيع أن ننشر الحل العام لمعادلة شرودنغر، $\psi(x_j, y_j, z_j, t)$، في هذه القاعدة نكتب:

$$\psi(x_j, y_j, z_j, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n\, \psi_n(x_j, y_j, z_j)\, e^{-iE_n . t/h} \qquad (٨٥)$$

يمكن حساب قيم الثوابت c_n استناداً إلى الشروط البدائية أي استناداً إلى

معرفة حالة الجملة في بدء الزمن. وبالفعل لتكن حالة الجملة في اللحظة $t = o$ ممثلة بالتابع:

$$\psi(x_j, y_j, z_j, 0) \equiv f(x_j, y_j, z_j)$$

نعوض في (٨٥) (ونضع $t = o$) فنحصل على:

$$f(x_j, y_j, z_j) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n (x_j, y_j, z_j) \qquad (٨٦)$$

لحساب قيمة إحدى الثوابت، c_K مثلاً، نضرب طرفي المساواة السابقة بـ ψ_K^* ونكامل فنحصل على:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_K^* (x_j, y_j, z_j) f(x_j, y_j, z_j)\, d\, v =$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_K^* \psi_n\, d\, v = c_K \qquad (٨٧)$$

وذلك لأن التوابع ψ_n متعامدة فيما بينها ومنظمة، أي أن:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_K^* \psi_n\, d\, v = \delta_{Kn} \qquad (٨٨)$$

حيث δ_{Kn} هو رمز كرونيكر.

إن عدد الحدود في الطرف الأيمن للمعادلة (٨٥) يساوي اللانهاية نظرياً، ولكن عند التطبيق العملي يكتفى بعدد محدود n من الحدود لاسيما إذا كانت السلسلة متقاربة، ونحصل بذلك على حل تقريبي لمعادلة شرودنغر. إن الخطأ المرتكب هنا يتعلق بالحدود التي أهملت. يمكن تقدير الحد الأعلى للخطأ في بعض الحالات، إلا أننا لن ندخل هنا في مثل هذه التفصيلات.

مثال : إن الحل العام لمعادلة شرودنغر المتعلقة بالزمن لجسيم في حفرة كمون هو :

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n . \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n \pi x}{a} . e^{-i n^2 \pi^2 \hbar t / 2 m a^2} \quad (٨٩)$$

لحساب الثوابت c_n، نفترض للتبسيط أن حالة الجسيم في اللحظة $t = o$ كانت ممثلة بالتابع البسيط التالي $\psi(x, 0) = f(x) = 1$. نستخدم العلاقة العامة (٨٧) فنجد :

$$c_n = \int_0^a \psi_n^* \times 1 \, dx = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin \frac{n \pi x}{a} dx$$

$$= - \sqrt{\frac{2}{a}} \times \frac{a}{n \pi} \left[\cos \frac{n \pi x}{a} \right]_0^a$$

$$c_n = - \frac{a}{n \pi} \sqrt{\frac{2}{a}} \; (\cos n \pi - 1)$$

إذا كانت n عدداً زوجياً، يكون: $c_n = 0$ وإن كانت عدداً فردياً يكون :

$$c_n = \frac{2a}{n \pi} \sqrt{\frac{2}{a}}$$

نعوض في (٨٩) فنحصل على الحل التالي :

$$\psi(x,t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n \pi x}{a}\right) . e^{-i n^2 \pi^2 \hbar t / 2 m a^2} \quad (٩٠)$$

(فردي)

إن السلسلة في هذا التابع متقاربة والحدّ الأسيُ فيها يتناهى إلى الصفر عندما $n \rightarrow \infty$. يُمثل كل حدّ في هذه السلسلة موجة، السعة فيها تساوي إلى الجزء غير المتعلق بالزمن، أي: $\left(\frac{4}{\pi n} \sin \frac{n \pi x}{a}\right)$. نستنتج إذن أن حركة (أو حالة) الجسيم في أية لحظة $t > 0$، تعتبر محصلة حركات موجية بسيطة تمثلها الحدود في التابع (٩٠).

بعض خصائص الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن:

إن الحلول الخاصة (٨٣) لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن تمثل حالات مستقرة أو شبه مستقرة. يمكن أن يتبين لنا ذلك من حساب كثافة الاحتمال $\psi^* \psi$ ومن حساب الطاقة. سنجد أن هذين المقدارين لايتعلقان بالزمن، فهما ثابتان من أجل كل تابع من التوابع (٨٣). إن ثبات توزع الاحتمال والطاقة يعني الاستقرار (أو شبه الاستقرار). وبالفعل لنحسب كثافة الاحتمال $\rho = \psi^* \psi$ باستخدام (٨٣):

$$\rho = \psi_n^* (x_j, y_j, z_j) . e^{+ i E_n . t / \hbar} \times \psi_n (x_j, y_j, z_j) . e^{- i E_n . t / \hbar}$$

$$\rho = \psi_n^* (x_j, y_j, z_j) . \psi_n (x_j, y_j, z_j) \quad (٩١)$$

أي أن ρ لاتتغير مع الزمن.

نطبق الآن دستور القيمة المتوسطة (٦٩) لحساب قيمة الطاقة، بفرض أن التوابع (٨٣) منظمة: إن المؤثر المقابل للطاقة هو الهاملتوني H:

$$< H > = E = \int \psi_n^* \,.\, e^{+ i E_n . t / \hbar} \times H \psi_n e^{- i E_n . t / \hbar} d v$$

$$= \int \psi_n^* \left(H \psi_n\right) d v$$

$$= \int \psi^* \left(E_n \psi_n\right) d v = E_n \int \psi_n^* \psi_n d v$$

$$= E_n \qquad (٩٢)$$

وذلك لأن H لايتعلق بالزمن، ولأن التوابع ψ_n منظمة وهي توابع خاصة لـ H.

نخلص مما سبق إلى القول أن الحلول الخاصة (٨٣) تمثل أمواجاً مستقرة تقابل حالات مستقرة أو شبه مستقرة خاصة بالجملة المدروسة تشبه إلى حدٍّ بعيد الأمواج المستقرة على حبل مشدود من طرفيه.

بعض خصائص الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن:

إذا حسبنا الآن كثافة الاحتمال ومتوسط الطاقة باستخدام الحل العام (٨٥) نجد أن كثافة الاحتمال ρ تابعة للزمن، بينما الطاقة ثابتة. يمكن أن نسمّي هذه الحالة (العامة) للجملة: الحالة المحافظة، وهي حالة الجملة التي لاتخضع إلى تأثيرات خارجية فتبقى طاقتها ثابتة، على الرغم من التغيرات التي تحصل داخلها مع الزمن. هذا يعني أيضاً أن قانون انحفاظ الطاقة مصون أيضاً في كيمياء الكم.

لنحسب إذن، كثافة الاحتمال باستخدام التابع (٨٥) فنجد:

$$\rho = \psi^* \psi = \sum_n c_n^* \psi_n^* e^{+iE_n \cdot t/\hbar} \times \sum_\ell c_\ell \psi_\ell e^{-iE_\ell t/\hbar}$$

$$\rho = \sum_n \sum_\ell c_n^* c_\ell \psi_n^* \psi_\ell \operatorname{Exp}\left[i(E_n - E_\ell)t/\hbar\right] \qquad (٩٣)$$

حيث رمزنا إلى التابع الأسي بالرمز: Exp. يتضح إذن أن ρ تابعة للزمن في الحالة العامة، مما يدل على أن التابع (٨٥) لا يمثل أمواجاً مستقرة كما هي الحال في التوابع الخاصة (٨٣)، بل هو يمثل أمواجاً متحركة أو متنقلة. بما أن تكامل كثافة الاحتمال على كامل الفضاء يجب أن يكون مساوياً للواحد في أي لحظة t، فإن تكامل الطرف الأيمن من المعادلة (٩٣) بالنسبة للإحداثيات المكانية لجزيئات الجملة (x_j, y_j, z_j) يجب أن يكون مساوياً للواحد:

$$\int \psi^* \psi \, dv = \sum_n \sum_\ell c_n^* c_\ell \operatorname{Exp}\left[i(E_n - E_\ell)t/\hbar\right] \int \psi_n^* \psi_\ell \, dv = 1$$

إن التوابع ψ_n متعامدة ومنظمة والتكامل:

$$\int \psi_n^* \psi_\ell \, dv = \delta_{n\ell}$$

يكون معدوماً من أجل $n \neq \ell$، ومساوياً للواحد من أجل $n = \ell$، مما يؤدي إلى العلاقة:

$$\int \psi^* \overline{\psi} \, dv = \sum_n c_n^* c_n = 1 \qquad (٩٤)$$

هذه في الواقع علاقة تنظيم. وسنفترض أنها محققة دائماً، لأنه إذا لم تكن محققة من السهل أن نضرب الحل العام ψ بثابتة، B مثلاً بحيث يصبح $(B\ \psi)$

منظماً وتصبح العلاقة (٩٤) محققة. في هذه الحالة يكون لدينا :

$$B^2 \int \psi^* \psi \, d v = B^2 \sum_n c_n^* c_n = 1$$

$$B^2 = \frac{1}{\sum_n c_n^* c_n} \qquad (٩٥)$$

تساعد هذه العلاقة في حساب B. إن التابع ψ'، $(\psi' = B \psi)$ هو تابع منظم ويُعطى بالعلاقة التالية التي تنتج عن العلاقة (٨٥) بعد ضرب طرفيها بـ B :

$$\psi' = B \psi = \sum_n c_n' \psi_n (x_j, y_j, z_j) e^{-i E_n . t / \hbar} \qquad (٩٦)$$

حيث : $(n = 1, 2, 3, .., \infty)$; $c_n' = B c_n$

سنفترض استناداً إلى ذلك أن توابع الموجة هي منظمة دائماً.

لنحسب الآن الطاقة المتوسطة للجملة باستخدام التابع العام (٨٥) ودستور القيمة المتوسطة (٦٩). إن المؤثر المقابل للطاقة هو، كما نعلم الهاملتوني H.

إذن :

$$< H > = E = \int \psi^* H \psi \, d v$$

$$= \int \sum_n c_n^* \psi_n \, Exp\,(i E_n \; t / \hbar) . H \sum_\ell c_\ell \psi_\ell Exp\,(- i E_\ell . t / \hbar) \, d v$$

$$= \sum_n \sum_\ell c_n^* c_\ell Exp \left[i \left(E_n - E_\ell \right) t / \hbar \right] \int \psi_n^* H \psi_\ell \, d v$$

إن التوابع ψ_n هي حلول خاصة للهاملتوني H ، أي تحقق العلاقة :

$$H\ \psi_\ell = E_\ell\, \psi_\ell$$

نستبدل إذن $H\ \psi_\ell$ بـ $E_\ell\, \psi_\ell$ فنحصل على مايلي :

$$\langle H\rangle = E = \sum_n \sum_\ell \ c_n^* c_\ell \, \mathrm{Exp}\left[i\,(E_n - E_\ell)t/\hbar\right] E_\ell \int \ \psi_n^* \psi_\ell \, d\,v$$

وبما أن التوابع ψ_n منظمة ومتعامدة، نجد :

$$\langle H\rangle = E = \sum_n \ c_n^* \, c_n \, E_n \qquad (٩٧)$$

أي أن طاقة الجملة E تساوي متوسط قيم الطاقات الخاصة للجملة بعد ضرب كل منها (E_n) بثقل (أو مثال) يساوي إلى $c_n^*\, c_n$. تتعلق قيم الأمثال c_n بحالة الجملة في اللحظة $t = o$ (بدء الزمن)، أي تتعلق بالشروط البدائية للجملة (انظر في العلاقة ٨٧). نستنتج إذن أنه إذا كانت حالة الجملة معلومة في لحظة ما نعتبرها بدءاً للزمن فإنه يمكن حساب الأمثال c_n ، وبالتالي يمكن معرفة حالة الجملة في أية لحظة $t > 0$ عن طريق التابع (٨٥) وتكون طاقة الجملة E ثابتة وهي تحسب من العلاقة (٩٧). إن الجملة المدروسة هنا جملة معزولة، أي لاتخضع الجملة إلى مؤثر خارجي كالحقل الكهربائي أو الحقل المغناطيسي أو غيرهما. فإذا خضعت الجملة إلى حقل خارجي تتغيرطاقتها، كما يتغير تابع موجتها ψ . يجب في هذه الحالة، لحساب تابع الموجة الجديد، أن نُدخل تأثير الحقل الخارجي في عبارة الهاملتوني H وأن نحلّ معادلة شرودنغر من جديد، فنوجد الحلول الخاصة

للهاملتوني الجديد، ثم نوجد الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن وفق الأسلوب العام السابق، ولابد من الإشارة هنا إلى أن دراسة الجملة (كالذرة أو الجزيء) الخاضعة إلى حقل خارجي، كالحقل المغناطيسي أو الكهربائي ليست أمراً سهلاً من الوجهة الرياضية ولابد من أجل هذه الدراسة من معرفة بعض النظريات التي من أهمها نظرية الاضطراب (Perturbation theory) وسنعرض لها في فصل قادم.

أسئلة وتمارين للفصل الرابع:

١- عرف مايلي: المقدار القابل للقياس (أو المقيس)، المتحول، المؤثر.

٢- متى تكون مجموعة من التوابع خطية؟ ومتى يكون مؤثر A خطياً؟ هل المؤثرات التالية خطية:

$$\int dx \;,\; \frac{d^2}{dx^2} \;,\; i\frac{d}{dx} \;,\; \frac{d}{dx}$$

٣- متى تكون المجموعة الخطية فراغاً خطياً، وماهي خصائص القاعدة في الفراغ الخطي؟.

٤- بيّن أنه إذا كان كل من A و B مؤثراً خطياً فإن مجموعهما (A+B) هو مؤثر خطّي وجداءهما (AB) أو (BA) هو أيضاً مؤثر خطّي.

٥- ليكن A مؤثراً خطياً معرّفاً على مجموعة خطية من التوابع $\{f\}$. ماهو تعريف المؤثر المشارك لـ A. أوجد المؤثر المشارك لـ $\partial / \partial x$ وكذلك لـ $i\, \partial / \partial x$.

٦- ماهو تعريف المؤثر الهرميتي؟ اذكر أهم خصائص المؤثرات الهرميتية.

٧- ماهي معادلة القيم الخاصة؟ أعط مثالاً يُبين أن القيمة الخاصة لمؤثر هرميتي هي عدد حقيقي.

٨- بيّن أنه إذا كان مؤثران هرميتيان A و B تبادليين، يكون لهما توابع خاصة مشتركة.

٩- برهن على أن التوابع الخاصة لمؤثر هرميتي والتي تقابل قيماً خاصة مختلفة هي متعامدة فيما بينها، بيّن كيف نستنتج من ذلك أن توابع الموجة (توابع خاصة للهاملتوني) هي متعامدة فيما بينها. ثم بيّن إذا كان ذلك ينطبق على توابع

موجة جسيم في حفرة كمون

١٠- اذكر نظرية النشر، ثم بيّن كيف يمكن استخدامها في إيجاد الحل العام لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن، وكذلك الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن.

١١- ماهي الفرضيات الأساسية في ميكانيك الكم.

١٢- ماهي المؤثرات الهرميتية المقابلة لكل من P_x, P_y, P_z والطاقة الكلية لجسيم.

١٣- اشرح كيف يمكن حساب المقادير الفيزيائية لجملة باستخدام دستور القيمة المتوسطة. متى يمكن قياس مقدارين بدقة وبآن واحد؟.

١٤- ماذا تُمثل الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن، وماذا يمثل حلها العام. ماذا تفهم من كلمة حالة مستقرة أو شبه مستقرة؟ وماذا تعني: الحالة المحافظة لجملة؟.

تمارين:

١- بيّن أن المؤثرات A المعرّفة بالعلاقات التالية هي مؤثرات خطّية:

a) $A f(x) = f(-x)$

b) $A f(x) = f(x) + f(-x)$

c) $A f(x) = f(x + b)$, (b = ثابتة)

d) $A f(x) = P \dfrac{d^2 f(x)}{d x^2} + q \dfrac{d f(x)}{d x} + r f(x)$

حيث r, q, p توابع لـ x.

٢- إن العدد التخيلي i يساوي إلى: $i = \sqrt{-1}$. بيّن أن:

$(i)^2 = (-i)^2 = -1$ ثم بيّن أن: $-i \times i = +1$.

يُكتب كل عدد، أو تابع عقدي على شكل مجموع حدّين: $z = a + i b$ حيث a و b أجزاء حقيقية و $i = \sqrt{-1}$. إن مرافق z ويرمز له بـ z^* هو بالتعريف: $z^* = a - i b$. بيّن أن:

$(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*$ وأن $(z_1 . z_2)^* = z_1^* . z_2^*$.

برهن أيضاً أن جداء تابع بمرافقة العقدي هو مقدار حقيقي أي:

(مقدار حقيقي= $z^* z$). برهن أخيراً على صحة العلاقة التالية:

$$\left(i \frac{\partial f^*}{\partial x}\right) = \left(-i \frac{\partial f}{\partial x}\right)^*$$

٣- ليكن A مؤثراً خطياً مشاركه هو A^+ وليكن c عدداً عقدياً. برهن على أن: $(c A)^+ = c^* A^+$ ، أي مشارك (cA) يساوي إلى جداء المرافق العقدي لـ c في مشارك A.

٤- برهن على أن مشارك جداء مؤثرين خطّيين يساوي جداء مشاركيهما مع اختلاف الترتيب، أي: $(A B)^+ = B^+ A^+$.

(الجواب: إن حاصل تأثير المؤثر الخطّي على أي تابع من المجموعة الخطية$\{f\}$ هو تابع من نفس المجموعة. ليكن f و h تابعين من المجموعة$\{f\}$ ولنفرض أن: $B h = g$ و $A^+ f = q$ حيث g و q من المجموعة$\{f\}$ أيضاً. إن A و A^+ يحققان من أجل أي زوج من التوابع مثل g و f العلاقة:

$$\int (A^+ f)^* g \, d v = \int f^* (A g) \, d v \qquad \text{(أ)}$$

كما أن B يحقق من أجل أي زوج من التوابع مثل h و q علاقة مماثلة:

$$\int (B^+ q)^* h \, d v = \int q^* (B h) \, d v \qquad \text{(ب)}$$

نعوض في العلاقة الأخيرة q بـ(A^+f) ، و $(B\,h)$ بـ g فنحصل على :

$$\int (B^+ A^+ f)^* h\, d v = \int (A^+ f)^* g\, d v \qquad (ج)$$

نستنتج من (أ) و (ج) أن :

$$\int (B^+ A^+ f)^* h\, d v = \int f^* (A\, g)\, d v$$

نعوض g بـ (Bh) فنجد :

$$\int (B^+ A^+ f)^* h\, d v = \int f^* (A\, B\, h)\, d v$$

تدل العلاقة الأخيرة على أن مشارك AB هو B^+A^+ أي :

$$(A\,B)^+ = B^+ A^+$$

٦- ليكن كل من المؤثرين A و B هرميتياً، بيّن أن الجداء (AB) لايكون هرميتياً إلا إذا كان A و B تبادليين.

الجواب: لدينا $A = A^+$ و $B = B^+$ حسب الفرض. حتى يكون (AB) هرميتياً يجب أن يكون :

$$(A\,B)^+ = A\,B$$

ولكن، استناداً إلى التمرين السابق :

$$(A\,B)^+ = B^+ A^+ = B\,A$$

هذا يعني أنه حتى يكون الجداء هرميتياً يجب أن يكون : $AB = BA$.

٧- ليكن A و B مؤثرين خطيين معرّفين على المجموعة الخطية $\{f\}$. نسمي المؤثر التالي $(AB - BA)$ مبادل A و B ونرمز للمبادل بـ $[A, B]$ ، أي :

$$[A, B] = (A\,B - B\,A) \qquad (٩٨)$$

برهن على صحة الخصائص التالية للمبادلات:

$$[A, B] = - [B, A] \qquad (٩٩)$$

$$[A, A^n] = \hat{o} \qquad (١٠٠)$$

حيث $\hat{o}$ المؤثر الصفر، وهو بالتعريف مؤثر إذا أثر على أي عنصر من المجموعة الخطية $\{f\}$ كان الناتج العنصر صفر من المجموعة: $\hat{o} f = \bar{o}$. بين استناداً إلى (١٠٠) أن:

$$[A, A^n] = \hat{o} \quad , n = 1, 2, .., ... \qquad (١٠١)$$

برهن أيضاً على صحة مايلي:

$$[a A, B] = [A, a B] = a [A, B] \qquad (١٠٢)$$

حيث a عدد عقدي أو حقيقي.

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C] \qquad (١٠٣)$$

حيث C مؤثر خطي أيضاً.

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C] \qquad (١٠٤)$$

$$[A, BC] = [A, B] C + B [A, C] \qquad (١٠٥)$$

$$[A B, C] = [A, C] B + A [B, C] \qquad (١٠٦)$$

٨- تأكد من صحة العلاقة التالية:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] = I \qquad (١٠٧)$$

الجواب:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] = \frac{\partial}{\partial x} (x) - x \frac{\partial}{\partial x}$$

نجعل هذا المبادل يؤثر على f (x) ، فنجد :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} x - x \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) = \frac{\partial}{\partial x}(x f) - x \frac{\partial}{\partial x} f$$

$$= f + x \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial x} f = f$$

هذا يعني أن حاصل تأثير $\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right]$ على f يساوي f نفسه، نستنتج أن هذا المبادل هو مؤثر المطابقة، وهذا هو معنى العلاقة (١٠٧) أعلاه).

٩- برهن استناداً إلى التمرينين السابقين (٧و٨) صحة العلاقات التالية :

$$\left[x, P_x\right] = i\hbar \qquad (١٠٨)$$

حيث P_x هو مؤثر مركبة كمية الحركة على المحور $\overrightarrow{ox}$. (انظر في العلاقات ٥٦)

$$\left[x, P_x^2\right] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \qquad (١٠٩)$$

$$\left[x, H\right] = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} P_x \qquad (١١٠)$$

حيث H هو الهاملتوني لجسيم طليق (العلاقة ٤٤).

$$\left[P_x, H\right] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \qquad (١١١)$$

١٠- إن الشرط اللازم حتى يكون مقداران قابلين للقياس بآن واحد بدقة (بدون أخطاء محتملة) هو أن يكون مؤثراهما تبادليين، أي AB = BA أي أن يكون $[A, B] = \hat{o}$. هل يمكن، استناداً إلى ذلك واستناداً إلى التمرين (٩)، قياس أزواج المقادير التالية بآن واحد وبدون أخطاء محتملة (مكان جسيم

وكمية حركته)، (مكان جسيم وطاقته).

هل تنسجم هذه النتيجة مع مبدأ اللاحتمية؟.

١١- بفرض أن المؤثر A خطي، بيّن أن المؤثر e^A المعرّف كما يلي:

$$e^A = I + A + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + .. + \frac{A^n}{n!} + ..$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \qquad (١١٢)$$

هو مؤثر خطي أيضاً (قارن ١١٢ مع ٢٤).

(ملاحظة: برهن أولاً أنه إذا كان A خطياً، فإن $A^2, A^3, ..., A^n$ هي أيضاً مؤثرات خطية).

١٢- نعرّف مؤثر الانزياح (Translation operator) بالعلاقة التالية:

$$T_h f(x) = f(x+h) \qquad (١١٣)$$

بفرض أن $D = d/dx$، بيّن أن:

$$T_1 = e^D \qquad (١١٤)$$

الجواب: يمكن أولاً نشر التابع $f(x+h)$ بسلسلة تايلور، فنكتب:

$$T_h f(x) = f(x+h) =$$

$$= f(x) + \frac{h}{1}\frac{d}{dx} f(x) + \frac{h^2}{2!}\frac{d^2}{dx^2} f(x) + .. + \frac{h^n}{n!}\frac{d^n}{dx^n} f(x) + ..$$

$$T_h f(x) = \left(I + \frac{h}{1} D + \frac{h^2}{2!} D^2 + .. + \frac{h^n}{n!} D^n + ..\right) f(x)$$

نضع الآن $h = 1$ فنجد:

$$T_1 f(x) = \left(I + D + \frac{D^2}{2!} + .. + \frac{D^n}{n!} + .. \right) f(x)$$

$$T_1 f(x) = e^D f(x)$$

١٣- بفرض أن المؤثر A خطي وله معاكس A^{-1}. وبفرض أن التابع f هو تابع خاص لـ A يقابل قيمة خاصة a ، $Af = a f$ ، بيّن أن f هو أيضاً تابع خاص لـ A^{-1} ويقابل القيمة الخاصة a^{-1}.

الجواب: $A^{-1} A = A A^{-1} = I$ حسب الفرض، نكتب العلاقة $A f = a f$ على النحو التالي: $\frac{1}{a}(A f) = f$ نحسب الآن $A^{-1} f$:

$$A^{-1} f = A^{-1} \left(\frac{1}{a} A f \right) = \frac{1}{a} (A^{-1} A f) = \frac{1}{a} I f = \frac{1}{a} f$$

إن عكس هذه النظرية صحيح، أي أنه إذا كان f يحقق العلاقتين $A f = a f$ و $B f = a^{-1} f$ ، فإن B هو معاكس A و A معاكس B.

البرهان:

$$B(A f) = B(a f) = a(B f) = a(a^{-1} f) = f$$

وكذلك:

$$A(B f) = A(a^{-1} f) = a^{-1}(A f) = a^{-1}(A f) = f$$

أي: $B A = A B = I$ أي كل من المؤثرين هو معاكس للآخر.

١٤- أي مجموعة من المجموعات التالية هي مجموعة مستقلة خطياً:

a) $x, \quad x^2, \quad x^3$ b) $x, \quad x^2, \quad 3x^2 - 1$

c) $\sin x, \quad \cos x$; d) $\sin^2 x, \quad \cos^2 x, \quad 1$

١٥- احسب القيمة المتوسطة لطاقة جسيم في حفرة كمون .

١٦- أوجد الحل العام لمعادلة شرودنغر التابعة للزمن لجسيم في حفرة كمون بفرض أن حالة الجسيم في بدء الزمن كانت ممثلة بالتابع $\psi(x, 0) = x$ (يمكن الاستعانة بالتكامل:

$$\int u \sin u \, du = \sin u - u \cos u$$

الفصل الخامس

الحركة الدورانية والعزم الزاوي

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١ - تعريف العزم الزاوي الكلاسيكي وتحديد مركباته على المحاور في الإحداثيات القطبية.

٢ - معرفة المؤثرات المقابلة لمركبات العزم الزاوي على المحاور والمؤثر المقابل لمربع العزم الزاوي.

٣- معرفة علاقات التبادل الأساسية بين المؤثرات المذكورة والمعاني الفيزيائية التي تتضمنها.

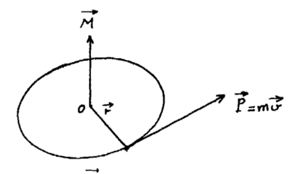
٤ - تطبيق على كيفية دراسة الحركة الدورانية لجسم حول محور ثابت.

العزم الزاوي في الحركة الدورانية:

تعتبر دراسة الحركة الدورانية والعزم الزاوي من أهم المسائل في كيمياء الكم، لأن الالكترونات في الذرات والجزيئات تتحرك حول النوى ولها عزوم زاوية ينتج عنها عزوم مغناطيسية وتأثيرات متبادلة، تظهر آثارها في الطيوف وفي خصائص الجزيئات الأخرى.

إن العزم الزاوي الكلاسيكي لجسيم كتلته m ويدور حول نقطة o حركة دائرية نصف قطرها r هو مقدار متجه $\vec{M}$ يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\vec{M} = \vec{r} \wedge \vec{P} \qquad (١)$$



شكل (١): العزم الزاوي $\vec{M}$ لجسيم يدور حول مركز O

إن مركبات متجه العزم الزاوي $\vec{M}$ ، على المحاور المتعامدة $\vec{ox}$, $\vec{oy}$, $\vec{oz}$ ، هي:

$$M_x = y\,P_z - z\,P_y \qquad \text{(٢-أ)}$$

$$M_y = z\,P_x - x\,P_z \qquad \text{(٢-ب)}$$

$$M_z = x\,P_y - y\,P_x \qquad \text{(٢-ج)}$$

أما مربع طول هذا المتجه فيساوي:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \qquad \text{(٣)}$$

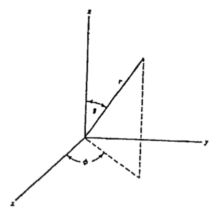
z, y, x هي إحداثيات الجسيم الدائر، P_z, P_y , P_x هي مركبات متجه كمية حركة هذا الجسيم $\vec{P}$. يمكن الحصول على المؤثرات المقابلة لمركبات متجه العزم الزاوي عن طريق تبديل z, y, x , P_z, P_y , P_x ، بالمؤثرات المقابلة لها في العلاقات (٢)، حيث نحصل على:

$$M_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad (٤-أ)$$

$$M_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - z\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad (٤-ب)$$

$$M_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (٤-ج)$$

من الأسهل، في دراسة الحركة الدورانية استخدام الإحداثيات القطبية عوضاً عن الإحداثيات الكارتيزية. يمكن الحصول على مركبات العزم الزاوي بتابعية الإحداثيات القطبية باستخدام علاقات التحويل التالية، الواضحة من الشكل (٢):



شكل (٢): الإحداثيات القطبية (ϕ, θ, r)

$$x = r \sin\theta \cos\phi \qquad (٥-أ)$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi \qquad (٥-ب)$$

$$z = r \cos\theta \qquad (٥-ج)$$

يمكن كتابة هذه العلاقات على الشكل التالي أيضاً:

$$r = \left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2} \qquad (٦-أ)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{z}{\left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2}} \qquad (٦-ب)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x} \qquad (٦-ج)$$

يجب أن نعبّر الآن عن المشتقات الجزئية في العلاقات (٤)، أي $\frac{\partial}{\partial x}$ و $\frac{\partial}{\partial y}$ و $\frac{\partial}{\partial z}$ بدلالة المتحولات r و θ و φ ومشتقاتها الجزئية، نستعين لهذا الغرض بالعلاقات التالية الناتجة عن قواعد اشتقاق تابع لعدة متحولات:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\partial r}{\partial x} + \left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\frac{\partial \theta}{\partial x} + \left(\frac{\partial}{\partial \phi}\right)\frac{\partial \phi}{\partial x} \qquad (٧-أ)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\partial r}{\partial y} + \left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\frac{\partial \theta}{\partial y} + \left(\frac{\partial}{\partial \phi}\right)\frac{\partial \phi}{\partial y} \qquad (٧-ب)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{\partial r}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\frac{\partial \theta}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial \phi}\right)\frac{\partial \phi}{\partial z} \qquad (٧-ج)$$

علينا هنا أن نحسب المشتقات الجزئية لكل من r و θ و φ بالنسبة لكل من x و y و z. لنبدأ على سبيل المثال بالعلاقة (٧- أ) ولنحسب المشتقات الجزئية $\frac{\partial r}{\partial x}$ و $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ و $\frac{\partial \phi}{\partial x}$.

إذا ربعنا (٦- أ) واشتقينا طرفي العلاقة الناتجة بالنسبة لـ x نحصل على:

$$2r\frac{\partial r}{\partial x} = 2x \qquad (٨)$$

نعوض x من (٥- أ) ونبسط العلاقة الناتجة فنحصل على:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi \qquad (٩)$$

لحساب $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ نستعين بالعلاقة (٥- ج) التي تكتب على الشكل التالي:

$$\cos\theta = \frac{z}{r} \qquad (١٠)$$

نحسب تفاضل الطرفين مع جعل z ثابتة، فنجد:

$$-\sin\theta\, d\theta = -\frac{z\,dr}{r^2} \qquad (١١)$$

نقسم الطرفين على d x مع تثبيت z و y ، فنجد:

$$\sin\theta\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x} \qquad (١٢)$$

نعوض الآن z من (٥- ج) و $\frac{\partial r}{\partial x}$ من (٩) فنجد:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \qquad (١٣)$$

نلتفت الآن إلى العلاقة (٦- ج) التي نكتبها على الشكل:

$$\tan\phi = \frac{y}{x} \qquad (١٤)$$

نحسب تفاضل الطرفين أولاً، فنجد:

$$\frac{d\phi}{\cos^2\phi} = \frac{x\,dy - y\,dx}{x^2} \qquad (١٥)$$

نجعل y ثابتة ($dy = 0$) ونقسم على $d x$، فنجد :

$$\frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{y}{x^2} \qquad (16)$$

نحسب $\frac{y}{x^2}$ من العلاقتين (٥- أ) و (٥- ب) حيث نجد :

$$\frac{y}{x^2} = - \frac{r \sin \theta \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi} = - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta \cos^2 \phi} \qquad (17)$$

نعوض (١٧) في (١٦) فنحصل على مايلي :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{\sin \phi}{r \sin \phi} \qquad (18)$$

إذا عوضنا الآن (٩) و(١٣) و(١٨) في (٧- أ) نجد :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \qquad (19)$$

إذا عدنا الآن إلى العلاقتين (٧- ب) و (٧- جـ) وقمنا بخطوات مشابهة للخطوات السابقة نصل إلى مايلى :

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \qquad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \qquad (21)$$

نعوض الآن العلاقات (٥) و(١٩) و(٢٠) و(٢١) في العلاقات (٤) فنحصل على مؤثرات مركبات العزم الزاوى، حيث نجد :

$$M_x \rightarrow i\hbar \left(\cot\theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \qquad (\text{٢٢-أ})$$

$$M_y \rightarrow i\hbar \left(\cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta}\right) \qquad (٢٢-ب)$$

$$M_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (٢٢-ج)$$

أما المؤثر المقابل لمربع العزم الزاويM^2 فنحصل عليه من تربيع العلاقات (٢٢) وجمعها:

$$M^2 \rightarrow \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad (٢٣)$$

$$M^2 \rightarrow -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

تتصف مركبات (وبالتالي مؤثرات) العزم الزاوي بالخصائص الهامة التالية:

$$M_z M_x - M_x M_z = i\hbar M_y \qquad (٢٤-أ)$$

$$M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z \qquad (٢٤-ب)$$

$$M_y M_z - M_z M_y = i\hbar M_x \qquad (٢٤-ج)$$

تُدعى العلاقات السابقة علاقات التبادل، وتُدعى الحدود الموجودة في طرفها الأيسر: المبادلات. يكون مبادل مؤثرين A و B أي (AB - BA) معدوماً إذا كان المؤثران تبادليين، أي إذا كان AB = BA يتضح من علاقات التبادل (٢٤) أن مركبات العزم الزاوي ليست تبادلية فيما بينها، وهذا يعني استناداً لما درسناه في الفصل السابق، أنه لايمكن قياس مركبتين أو أكثر من مركبات العزم الزاوي بدقة وبآن واحد. ينتج عن هذا الأمر أنه إذا استطعنا أن نعلم قيمة مركبة من مركبات

العزم الزاوي على أحد المحاور فإنه يتعذر علينا معرفة المركبتين الآخريين بدقة، ولكن يمكن حساب القيم المتوسطة لهاتين المركبتين.

من الخصائص الأخرى الهامة للعزم الزاوي علاقات التبادل التالية بين مربع العزم الزاوي M^2 وبين مركباته على المحاور:

$$M^2 M_x - M_x M^2 = 0 \qquad (٢٥-أ)$$

$$M^2 M_y - M_y M^2 = 0 \qquad (٢٥-ب)$$

$$M^2 M_z - M_z M^2 = 0 \qquad (٢٥-ج)$$

ينتج من هذه العلاقات أنه يمكن قياس طول متجه العزم الزاوي (أو مربعه) وإحدى مركباته على المحاور الثلاثة بدقة وبآن واحد. فإذا كان الجسيم المتحرك على سبيل المثال، الكتروناً يدور حول النواة كما في ذرة الهيدروجين، فإنه يمكن قياس عزمه الزاوي المداري ومركبة هذا العزم على أحد المحاور، ويتم هذا الأمر عن طريق اخضاع الذرات إلى حقل مغناطيسي خارجي. بحيث تكون مركبة العزم الزاوي التي يمكن قياسها بدقة منطبقة على متجه الحقل الخارجي، أما المركبتان الأخريان العموديتان على متجه الحقل الخارجي فلا يمكن تعيينهما بدقة ولكن يمكن حساب قيمها المتوسطة. تتم عملية القياس هذه في الواقع بطريقة غير مباشرة وذلك عن طريق دراسة طيف العنصر المدروس.

دراسة الحركة الدورانية حول محور ثابت:

عندما ندرس حالة جملة ما، نبدأ بكتابة معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لهذه الجملة ثم نوجد حلولها الخاصة. تساعدنا هذه الحلول في حساب القيم المتوسطة لمختلف المقادير المتعلقة بالجملة وذلك عن طريق معرفة المؤثرات المقابلة

لهذه المقادير واستخدام دستور القيمة المتوسطة. تبدأ عملية كتابة معادلة شرودنغر بإيجاد المؤثر الهاملتوني للجملة وفقاً للأسلوب الذي مر شرحه سابقاً.

لنفرض الآن أن جسماً يدور حول محور ثابت $\overrightarrow{oz}$، وليكن I عزم عطالة هذا الجسم (أو عزم قصوره الذاتي) بالنسبة لهذا المحور. إن طاقة الجسم في هذه الحالة تساوي طاقته الحركية الدورانية T:

$$E = T = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{I^2 \omega^2}{2I} = \frac{M_y^2}{2I} \qquad (٢٦)$$

حيث ω السرعة الزاوية حول محور الدوران، وM_z العزم الزاوي حول المحور ويساوي إلى: $M_z = I\omega$. ينطبق M_z على محور الدوران $\overrightarrow{oz}$. إن المؤثر المقابل لـ M_z هو $- i \hbar \partial / \partial \phi$ (العلاقة ٢٢- جـ) والمؤثر المقابل لـ M_z^2 هو إذن: $- \hbar^2 \partial^2 / \partial \phi^2$. نستنتج من ذلك أن المؤثر الهاملتوني H للجسم الدائر في هذه الحالة يساوي المؤثر المقابل للطاقة الحركية الدورانية T أي:

$$H = T = - \frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} \qquad (٢٧)$$

نعوض H في معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن $H\psi = E\psi$ لنحصل على معادلة شرودنغر الخاصة بالجسم الذي يدور حول محور ثابت:

$$- \frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi(\phi)}{d\phi^2} = E \psi(\phi) \qquad (٢٨)$$

تكتب هذه المعادلة على الشكل التالي أيضاً:

$$\frac{d^2 \psi}{d\phi^2} + K^2 \psi = 0 \qquad (٢٩)$$

حيث:

$$K^2 = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (٣٠)$$

إن الحل الخاص لهذه المعادلة هو من الشكل :

$$\psi(\phi) = c\, e^{iK\phi} \quad (٣١)$$

حيث c ثابتة . حتى يكون هذا الحل مقبولاً يجب أن يتصف بخصائص توابع الموجة المقبولة . منها أن يكون وحيد التعيين ، بمعنى أن تكون له قيمة واحدة عندما يكون الجسم في وضع محدد وهذا يعني هنا أنه إذا دار الجسم زاوية قدرها 2π حول محور الدوران فإنه يعود إلى وضعه السابق لذلك يجب أن يكون للتابع ψ نفس القيمة السابقة ، أي يجب أن يكون : $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$

أو :

$$e^{iK\phi} = e^{iK(\phi + 2\pi)} = e^{iK\phi} \,.\, e^{iK\,2\pi}$$

أي يجب أن يتحقق الشرط التالي :

$$e^{iK\,2\pi} = 1 \quad (٣٢)$$

لإيجاد قيم K التي تحقق هذا الشرط نستعين بعلاقة أولر :

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

أي يجب أن يكون :

$$\cos(2\pi K) + i \sin(2\pi K) = 1$$

نرى من ذلك أن K يجب أن يحقق مايلي :

$$2\pi K = m \times 2\pi \quad , \quad m = \pm 1, \pm 2, \ldots \quad (٣٤)$$

$$K = m$$

حيث m عدد تام موجب أو سالب (أو صفر ، لكن m = o تعني عدم وجود حركة

دورانية). نرى من العلاقتين (٣٠) و(٣٤) أنه حتى يكون التابع ψ مقبولاً يجب أن يكون:

$$K = m = \frac{\sqrt{2IE}}{\hbar} \qquad (٣٥)$$

أو:

$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} \quad , \quad m = \pm 1, \pm 2, ... \qquad (٣٦)$$

إن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر للجسم الدائر حول محور ثابت $\overrightarrow{oz}$ هي إذن:

$$\psi_m (\phi) = c\, e^{i m \phi} \quad , m = \pm 1, \pm 2, ... \qquad (٣٧)$$

يوجد لكل قيمة لـ m تابع ψ_m ومستوى للطاقة E_m. تقابل القيم الموجبة لـ m جهة الدوران الموجبة حول المحور (باتجاه عقارب الساعة مثلاً)، وتقابل القيم السالبة جهة الدوران السالبة (عكس اتجاه عقارب الساعة). من الواضح أن طاقة الجسم الدائر تتعلق بـm^2 أي أنها لاتتأثر بجهة الدوران. هكذا نرى أن مستويات الطاقة ثنائية التعدد، بمعنى أن كل مستوي يقابل تابعين موجيّين أحدهما يمثل الحركة بالاتجاه الموجب والآخر بالاتجاه السالب.

نرى أيضاً أن العلاقة (٣٦) أن طاقة الحركة الدورانية تتغير على شكل قفزات وليس بشكل مستمر. إن المسافة بين مستويين متتالين للطاقة تتناسب عكسياً مع قيمة عزم العطالة (أو عزم القصور الذتي) I. تكون هذه المسافة صغيرة جداً في حالة الأجسام الثقيلة، لذلك يبدو لنا هنا أن طاقة الدوران تتغير بشكل مستمر عملياً، أما في حالة الجسيمات الصغيرة تكون I صغيرة، والمسافة بين مستويات الطاقة كبيرة، فيظهر الانقطاع في الطاقة.

لنحسب الآن القيمة المتوسطة لمربع العزم الزاوي على المحور $\overrightarrow{oz}$ ، أي $< M_z^2 >$. نطبق دستور القيمة المتوسطة:

$$< M_z^2 > = \frac{c^2 \int e^{-im\phi} \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{d\phi^2} \right) e^{im\phi} \, d\phi}{c^2 \int e^{-im\phi} \times e^{im\phi} \, d\phi}$$

$$= m^2 \hbar^2 \qquad (٣٨)$$

نستنتج أن طول متجه العزم الزاوي على المحور $\overrightarrow{oz}$ يساوي:

$$M_z = m\hbar \quad , \qquad m = \pm 1, \pm\ 2, .. \qquad (٣٩)$$

تنسجم هذه النتيجة مع فرضية بور المتعلقة بالعزم الزاوي للالكترون في ذرة الهيدروجين. إن إشارة M_z هي من إشارة m . عندما يدور الجسم بالاتجاه الموجب ($m > 0$) تكون جهة $\overrightarrow{M_z}$ منطبقة على الاتجاه الموجب للمحور $\overrightarrow{oz}$ ، وعندما يدور الجسم بالاتجاه السالب، تكون $m < 0$ وجهة $\overrightarrow{M_z}$ بعكس اتجاه المحور $\overrightarrow{oz}$.

التوابع الخاصة والقيم الخاصة للمؤثرين M_z, M^2:

بينّا في هذا الفصل أن مؤثر مربع العزم الزاوي M^2 يتبادل مع مؤثر مركبة هذا العزم على المحور $\overrightarrow{oz}$ ، M_z (العلاقة ٢٥-ج)، وذكرنا أن هذا يعني أن لهما توابع خاصة مشتركة. نريد هنا أن نبين ماهي هذه التوابع الخاصة وماهي القيم الخاصة المقابلة لها، وماهي خصائصها الرئيسية.

يتعلق المؤثران M^2 و M_z بالمتحولين المستقلين θ و ϕ(انظر في ٢٢- ج) و(٢٣) وهذا يعني أن توابعهما الخاصة هي أيضاً توابع لهذين المتحولين. نرمز لهذه

التوابع بـ $y(\theta, \phi)$. تحقق هذه التوابع معادلتي القيم الخاصة التاليتين:

$$M^2 Y(\theta, \phi) = a\, Y(\theta, \phi) \quad (٤٠)$$

$$M_z Y(\theta, \phi) = b\, Y(\theta, \phi) \quad (٤١)$$

حيث a و b القيم الخاصة المقابلة. نلجأ هنا، لإيجاد حلول المعادلتين السابقتين، إلى طريقة فصل المتحولات، أي أننا نفتش عن الحلول الخاصة التي هي حاصل ضرب تابعين، أحدهما تابع للمتحول المستقل θ والآخر تابع للمتحول ϕ، فنضع:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \,.\, \Phi(\phi) \quad (٤٢)$$

نبدأ الآن بالمعادلة (٤١) ونعوض فيها M_z من (٢٢- ج) و$Y(\theta, \phi)$ من (٤٢):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Theta(\theta)\, \Phi(\phi) = b\, \Theta(\theta)\, \Phi(\phi) \quad (٤٣)$$

إن التابع $\Theta(\theta)$ يتعلق فقط بالمتحول θ وهو ثابت عند الاشتقاق بالنسبة لـ ϕ، لهذا نكتب العلاقة السابقة على الشكل:

$$-i\hbar\, \Theta(\theta) \frac{d\,\Phi(\phi)}{d\phi} = b\, \Theta(\theta)\, \Phi(\phi)$$

نقسم على $\Theta(\theta)$ فنجد:

$$-i\hbar \frac{d\,\Phi(\phi)}{d\phi} = b\, \Phi(\phi)$$

أو:

$$\frac{d\,\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} = \frac{i\,b}{\hbar}\, d\phi \quad (٤٤)$$

إن حلول هذه المعادلة هي من الشكل العام.

$$\Phi(\phi) = c\, e^{i\, b\, \phi / \hbar} \quad (٤٥)$$

حيث c ثابتة التكامل.

إذا وضعنا الآن:

$$\frac{b}{\hbar} = K \qquad (٤٦)$$

تأخذ المعادلة (٤٥) الشكل:

$$\Phi(\phi) = c\, e^{i K \phi} \qquad (٤٧)$$

هذه الحلول هي نفس التوابع (٣١) في الحركة الدورانية حول المحور $\vec{oz}$ وقد بينا أنها لاتكون مقبولة إلا إذا توفر في K الشرط التالي:

$$K = m = 0, \pm 1, \pm 2, ... \qquad (٤٨)$$

نعوض K من هذه العلاقة في (٤٦) فنصل إلى الشرط الذي يجب أن تحققه القيمة الخاصة b للمؤثر M_z:

$$b = K\hbar = m\hbar \quad , \quad m = 0, \pm1, ... \qquad (٤٩)$$

تعني هذه العلاقة أن القيم الخاصة، أو قيم مركبة العزم الزاوي على المحور $\vec{oz}$ للجسيم الدائر هي قيم مكممة. كنا قد وصلنا إلى نفس هذه النتيجة عند دراسة حركة جسم حول المحور $\vec{oz}$ (العلاقة ٣٩).

يجب أن نلاحظ هنا أيضاً مايلي: إن التوابع (٤٥) هي توابع خاصة للمؤثر M_z كما هي توابع خاصة للهاملتوني لجسم يدور حول محور ثابت $\vec{oz}$. وبالفعل إن هذه التوابع تمثل مركبة الحركة الدورانية حول هذا المحور، لأنها تتعلق فقط بالمتحول ϕ وهو المتحول الذي ينشأ عن الدوران حول $\vec{oz}$ (انظر في الشكل ٢)، أضف إلى ذلك أن طاقة الحركة الدورانية حول $\vec{oz}$ ترتبط مباشرة بالعزم الزاوي M_z (العلاقة ٣٦).

نستطيع الآن أن نحسب الثابتة c في التوابع الخاصة (٤٧) باستخدام علاقة التنظيم.

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \, d\phi = 1 \qquad (٥٠)$$

يؤدي إجراء التكامل إلى: $c = 1 / \sqrt{2\pi}$

نلخص ماسبق بما يلي: إن التوابع الخاصة للمؤثر M_z وقيمه الخاصة هي على التوالي:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \phi} \qquad (٥١)$$

$$b = m\hbar \quad , m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (٥٢)$$

نعود الآن إلى معادلة القيم الخاصة (٤٠) ونعوض فيها $Y(\theta, \phi)$ بـ:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\, \Phi(\phi)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta(\theta)\, e^{i m \phi} \qquad (٥٣)$$

فنجد:

$$M^2\, \Theta(\theta)\, e^{i m \phi} = a\, \Theta(\theta)\, e^{i m \phi} \qquad (٥٤)$$

نعوض عن M^2 من (٢٣):

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \Theta(\theta)\, e^{i m \phi} =$$

$$= a\, \Theta(\theta)\, e^{i m \phi} \qquad (٥٥)$$

إذا أجرينا الاشتقاق بالنسبة إلىϕ ، ثم قسمنا طرفي المعادلة على $e^{i m \phi}$ نصل إلى :

$$\frac{d^2 \Theta}{d \theta^2} + \cot\theta \frac{d \Theta}{d \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta = - \frac{a}{\hbar^2} \Theta \qquad (٥٦)$$

حيث وضعنا، للتبسيط $\Theta = \Theta(\theta)$.

تكتب المعادلة السابقة على الشكل :

$$\frac{d^2 \Theta}{d \theta^2} + \cot\theta \frac{d \Theta}{d \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \frac{a}{\hbar^2} \Theta \qquad (٥٧)$$

يتطلب إيجاد حلول هذه المعادلة الدخول في تفصيلات رياضية تخرج عن الحدود التي رسمناها لهذا الكتاب، لذلك لن ندخل هنا في هذه التفصيلات بل نكتفي بذكر النتائج.

لقد تبين أن القيم الخاصة a للمؤثر M^2 يجب أن تحقق الشرط التالي :

$$a = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad , \quad \ell = 0, 1, 2, ... \qquad (٥٨)$$

حيث ℓ عدد تام موجب أو صفر، ويرتبط بالعدد m الذي يظهر في المعادلة (٥٧) بالعلاقة $|m| \leq \ell$ ، أي :

$$m = -\ell, -\ell + 1, .., -1, 0, 1, 2, .., +\ell \qquad (٥٩)$$

أما التوابع Θ فتعطى بالعلاقة :

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell + 1)}{2} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \qquad (٦٠)$$

حيث $P_\ell^{|m|}(\cos\theta)$ كثيرات حدود تدعى كثيرات حدود لوجاندر المرفقه،

وتعطى بالعلاقة التالية:

$$P_{\ell}^{|m|}(x) = \frac{1}{2^{\ell}\,\ell!}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}}{d\,x^{\ell+|m|}}(x^2-1)^{\ell} \quad (٦١)$$

حيث وضعنا $x = \cos\theta$. بعض التوابع $\Theta_{\ell,m}(\theta)$ معطى في الجدول (١) في الفصل السادس. هذه التوابع هي كثيرات حدود لوجاندر المرفقة والمنظمة.

هكذا نكون قد وجدنا التوابع الخاصة والقيم الخاصة للمؤثرين M^2 وM_z وهي:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta_{\ell,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi) \quad (٦٢)$$

حيث $\Phi_m(\phi)$ معطاة بالعلاقة (٥١) بينما $\Theta(\theta)$ معطاة بالعلاقتين (٦٠) و(٦١). تدعى التوابع $Y(\theta, \phi)$ التوابع التوافقية الكروية. أما القيم الخاصة b وa فهي معطاة بالعلاقتين (٥٢) و(٥٨) على الترتيب.

إن القيم الخاصة a (العلاقة ٥٨) هي قيم مربع طول العزم الزاوي للجسيم الذي يدور حول مركز ثابت. إن طول متجه العزم يُعطى إذن بالعلاقة

$$|M| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar \quad , \quad \ell = 0, 1, 2, .. \quad (٦٣)$$

أما طول مركبة هذا العزم على المحور $\overrightarrow{oz}$ فيعطى بالقيم الخاصة لـ M_z أي:

$$M_z = m\,\hbar \quad , m = 0, \pm 1, \pm 2, .., \pm\ell \quad (٦٤)$$

هذا يعني أن متجه العزم الزاوي يأخذ اتجاهات محددة في الفضاء عددها يساوي عدد قيم m أي $(2\ell+1)$ قيمة.

سنعطي تمثيلاً بيانياً لهذه النتيجة في الفصل القادم عندما ندرس حركة الالكترون حول النواة في ذرة الهيدروجين. إن الانقطاع في الاتجاه يحصل في الواقع عندما يكون الجسيم الدائر، كالالكترون خاضعاً إلى حقل خارجي ينطبق على المحور $\vec{oz}$.

نستنتج من كل ماسبق أن الحركة الدورانية حركة مكممة، وأن العزم الزاوي الناتج عن هذه الحركة يأخذ قيماً محددة ذات بنية منقطعة، كما يأخذ اتجاهات محددة، عند وجود حقل خارجي يؤثر على الجسيم الدائر.

أسئلة وتمارين للفصل الخامس:

١- ماهي العلاقة الكلاسيكية التي تعطي العزم الزاوي لجسيم يدور حول نقطة؟ .

٢- هل العزم الزاوي مقدار متجه؟ ماهي عناصر هذا المتجه، وماهي العلاقات التي تعطي مركبات هذا المتجه على محاور الإحداثيات وذلك بتابعية مركبات كمية حركة الجسيم وإحداثياته؟ .

٣- ماهي المؤثرات الكوانتية المقابلة لمركبات متجه العزم الزاوي، وماهو المؤثر المقابل لمربع هذا المتجه؟ .

٤- اكتب عبارة المؤثرات المشار إليها في السؤال السابق في الإحداثيات القطبية.

٥- اكتب علاقات التبادل الأساسية بين المؤثرات المقابلة لمركبات العزم الزاوي، وبين مؤثرات المركبات ومؤثر مربع العزم.

٦- ماهو المعنى الفيزيائي لعلاقات التبادل المذكورة في السؤال السابق؟ .

٧- هل تختلف خصائص العزم الزاوي الناتج عن الحركة الدورانية حول نقطة عن خصائص العزم الزاوي لجسيم والناتج عن دورانه حول مركز ثقله. يدعى العزم الزاوي الأخير السبين.

(الجواب: كلا. إن خصائص العزم الزاوي، لاسيما علاقات التبادل في المعادلات (٩ و١٠) هي علاقات عامة).

٨- اكتب معادلة شرودنغر لجسم يدور حول محور ثابت $\overrightarrow{oz}$ ، وأوجد حلول هذه المعادلة ومستويات الطاقة الدورانية. ماهو مقدار تعدد مستويات الطاقة؟ .

تمارين ومسائل:

١- احسب قيمة الثابتة c في التابع (٣١) بحيث يكون منظماً في المجال $(0, 2\pi)$

(الجواب: $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$)

٢- قارن الفرق بين المستويين الأول والثاني من مستويات طاقة الحركة الدورانية حول محور ثابت وذلك في الحالتين التاليتين:

أ - الجسم الدائر هو الكترون يدور على دائرة نصف قطرها 0.53 انغستروم (كتلة الالكترون = . 9.109×10^{-28}g).

ب- الجسم الدائركتلة نقطية قدرها غرام واحد تدور على دائرة نصف قطرها 1سم.

ثابتة بلانك h تساوي: 6.626×10^{-27}erg. s .

٣- بيّن أن التابع (٣١) هو تابع خاص للمؤثر M_z المعطى بالعلاقة (٧ - جـ)، ماهي القيمة الخاصة لـ M_z المقابلة لهذا التابع.

٤- بيّن أن التابع التالي: $\psi(\theta) = \cos\theta$

هو تابع خاص للمؤثر المقابل لمربع العزم الزاوي المعطى بالعلاقة (٢٣).

٥- تتألف جملة من جسيمين يدوران حول نقطة O، العزم الزاوي للأول هو $\overrightarrow{M_1}$ مركباته على المحاور الثلاثة هي: M_{1x}, M_{1y}, M_{1z} والعزم الزاوي للثاني هو $\overrightarrow{M_2}$ ومركباته هي: M_{2x}, M_{2y}, M_{2z}.

اشرح كيف يمكن إيجاد العزم الزاوي الحاصل لجملة الجسيمين ومركبات هذا العزم على المحاور. ماهي المؤثرات المقابلة لمركبات العزم الحاصل على المحاور. عمّم النتيجة على جملة مكونة من أكثر من جسيمين!

٦- أوجد قيم مربع العزم الزاوي من أجل: $\ell = 0$ و $\ell = 1$ و$\ell = 2$ ، ماهو

عدد مركبات العزم الزاوي على $\overrightarrow{oz}$ عندما يكون $\ell = 2$ ؟

(الجواب : عدد مركبات العزم على $\overrightarrow{oz}$ يساوي 5) .

٧- أوجد باستخدام العلاقتين (٦٠) و(٦١) كثيرات حدود لوجاندر المرفقة والمنظمة المقابلة للقيم التالية للعددين ℓ و m :

a) $\ell = 0$, $m = 0$, b) $\ell = 1$, $m = -1, 0, 1$

قارن النتائج مع الجدول (١) في الفصل القادم (السادس) .

٨- برهن على صحة العلاقات (٢٤) و(٢٥)، استعن بالعلاقات في التمرين (٧) في الفصل السابق (الفصل الرابع) .

٩- ربّع كلاً من المؤثرات M_z, M_y, M_x المعطاة بالعلاقات (٢٢) ثم اجمعها لتحصل على M^2 (العلاقة ٢٣) .

ملاحظة : انتبه إلى ترتيب المؤثرات أثناء حساب المربعات :

مثال :

$$M_x^2 = M_x . M_x$$

$$= -\hbar^2 \left[\cot^2\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi}\left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi}\right) + \sin^2\phi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \right.$$

$$\left. + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi}\left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \sin\phi \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right]$$

١٠- احسب مؤثر لابلاس ∇^2 بدلالة الإحداثيات القطبية r و θ و φ .

ملاحظة : ربّع العلاقات (١٩) و(٢٠) و(٢١) مع الانتباه إلى ترتيب المضاريب، ثم اجمع المربعات وبسّط العلاقة الناتجة .

الجواب :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\cot\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial^2 \phi}$$

الفصل السادس

ذرة الهيدروجين

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- أن يتعلم الطالب أن حركة جملة جسيمين حول مركز ثقلهما تكافىء حركة كتلة وحيدة هي الكتلة المختزلة حول نقطة ثابتة. وأن يستفيد من ذلك في كتابة معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين بشكلها المبسط.

٢- أن يعلم مبدأ طريقة حل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين (طريقة فصل المتحولات)، ثم أن يطلع على كثيرات حدود لوجاندر المرفقة، وكثيرات حدود (لاغير Laguerre) المرفقة، التي تُبنى منها توابع الموجة.

٣- أن يدرك الطالب المعاني الفيزيائية للأعداد الكوانتية n و ℓ و m.

٤- أن يعرف الطالب معنى المدار، وكيفية تحديد شكله، استناداً إلى معرفة توابع موجة الهيدروجين، والمعنى الاحتمالي لمربع تابع الموجة.

٥- أن يعلم أن العزم الزاوي للالكترون مقدار مكمم، وأن اتجاه هذا العزم في الفضاء في حالة وجود حقل خارجي هو أيضاً شيء مكمم.

٦- أن يعلم الطالب ماهو المقصود بالمدارات شبه الهيدروجينية.

ذرة الهيدروجين:

تعتبر دراسة بنية ذرة الهيدروجين من أهم المسائل في كيمياء الكم ليس فقط لأن ذرة الهيدروجين أبسط الذرات في الطبيعة بل أيضاً لأن دراسة بنية الذرات الأكثر تعقيداً تستند إلى توابع موجة الهيدروجين وإلى المدارت شبه الهيدروجينية.

تتكون ذرة الهيدروجين من جملة جسيمين مشحونين يتجاذبان بقوة كولونية (كولومية) وهما النواة (البروتون) والالكترون. يمكن تحليل حركة جملة هذين الجسيمين في الفضاء إلى حركة انتقالية لمركز الثقل، وحركة الجسيمين بالنسبة إلى مركز الثقل. تتوقف طاقة ذرة الهيدروجين الداخلية، وهي التي تهمنا في دراستنا هنا، على حركة النواة والالكترون بالنسبة لمركز ثقل الذرة، لذلك سنهمل حركة مركز الثقل في الفضاء. وسنبدأ دراستنا لذرة الهيدروجين ببيان أن حركة جملة جسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما تكافىء حركة كتلة وحيدة بالنسبة لنقطة تبعد عنها مسافة تساوي المسافة بين الجسيمين. سنستفيد بعد ذلك من هذا الأمر في كتابة معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين وإيجاد حلولها الخاصة، وسنبين أن هذه الحلول تمثل مدارت مختلفة يمكن أن يتحرك فيها الالكترون. كل مدار منها يقابل طاقة معينة لذرة الهيدروجين وعزماً زاوياً محدداً. تلعب المدارات الهيدروجينية (أو شبه الهيدروجينيه) دوراً هاماً في فهم البنية الالكترونية للجزيئات متعددة الذرات.

حركة جملة جسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما:

لتكن جملة مؤلفة من جسيمين كتلة الأول m_1 والثاني m_2، والمسافة بينهما r. يمكن كما ذكرنا تحليل حركة جملة هذين الجسيمين في الحالة العامة إلى حركة انسحابية لمركز ثقلهما، وحركة الجسيمين بالنسبة إلى مركز الثقل. سنركز انتباهنا فيما يلي على حركة الجسيمين بالنسبة إلى مركز ثقلهما.

إن حركة الجسيمين في الفضاء تُحدّد في الحالة العامة بستة متحولات مستقلة، ثلاثة منها تُحدّد حركة مركز الثقل وثلاثة تُحدّد حركة الجسيمين بالنسبة

لمركز الثقل. فإذا كانت إحداثيات الجسيم الأول هي(x_1, y_1, z_1)وإحداثيات الثاني(x_2, y_2, z_2) وكانت المسافة بينهما r فإن مركبات r على المحاور تعطى بالعلاقات التالية:

$$r_x = x_2 - x_1 \quad , \quad r_y = y_2 - y_1 \quad , \quad r_z = z_2 - z_1 \qquad (١)$$

لاتتغير قيم r_z, r_y, r_x أثناء الحركة الإنسحابية للجملة، أي أثناء حركة مركز الثقل، لكنها تتغير أثناء حركة الجسيمين بالنسبة لمركز الثقل، لذلك يمكن اعتبارها متحولات مستقلة تصف حركة الجسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما.

نحسب أولاً الطاقة الحركية الناتجة عن حركة الجسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما، أي الناتجة عن تغير المتحولات المستقلة r_z, r_y, r_x. إن الطاقة الحركية للجسيمين تساوي:

$$T = \frac{P_1^2}{2m_1} + \frac{P_2^2}{2m_2} \qquad (٢)$$

حيث P_1 و P_2 كميتا حركة الجسيمين، الأول والثاني. إن المؤثر المقابل لـ T هو:

$$T \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2\right] \qquad (٣)$$

سنعبّر الآن عن∇_1^2 و ∇_2^2 بتابعية المتحولات المستقلة r_z, r_y, r_x، فقط معتبرين مركز الثقل ثابتاً، لدينا استناداً إلى خصائص الاشتقاق

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial r_x}{\partial x_1} \times \frac{\partial}{\partial r_x}$$

تعني هذه العلاقة مايلي: لكي نشتق مقداراً بالنسبة لـ x_1 نشتقه أولاً بالنسبة لـ r_x و نضرب الناتج بمشتق r_x بالنسبة لـ x_1 (طريقة تغيير المتحول في الاشتقاق).

نحسب قيمة $\frac{\partial r_x}{\partial x_1}$ من أولى العلاقات (١). فنجد في نهاية الأمر:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial r_x}{\partial x_1} \times \frac{\partial}{\partial r_x} = - \frac{\partial}{\partial r_x}$$

إذا كررنا عملية الاشتقاق مرة ثانية بنفس الأسلوب نحصل على مايلي:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right) \times \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right) = \left(- \frac{\partial}{\partial r_x}\right)\left(- \frac{\partial}{\partial r_x}\right) \quad (٤-أ)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r_x^2}$$

بطريقة مماثلة نحصل على مايلي:

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \quad (٤-ب)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \quad (٤-جـ)$$

إذا وضعنا الآن:

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_z^2} \quad (٥)$$

نستنتج أن:

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \nabla_r^2 \quad (٦)$$

إذا أعدنا الحساب بالنسبة لإحداثيات الجسيم الثاني نجد أيضاً أن:

$$\nabla_2^2 = \nabla_r^2 \quad (٧)$$

نعوض الآن ∇_1^2 و ∇_2^2 من العلاقتين (٦) و(٧) في العلاقة (٣) ونحصل على مايلي:

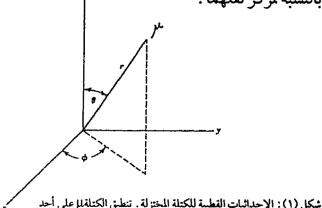
$$T = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{m_1}\nabla_r^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_r^2\right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 \qquad (٨)$$

حيث وضعنا:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad (٩)$$

تدعى μ الكتلة المختزلة (reduced mass) لجملة الجسيمين.

نستنتج من العلاقتين (٨) و(٩) أن حركة جملة الجسيمين حول مركز ثقلهما تكافىء حركة كتلة وحيدة μ (وهي الكتلة المختزلة) بالنسبة لمركز ثابت تبعد عنه مسافة r. إن إحداثيات هذه الكتلة بالنسبة إلى جملة محاور إحداثيات مبدؤها في هذا المركز هي r_z, r_y, r_x. يمكن بتعبير آخر اعتبار حركة الجسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما مكافئة لحركة كتلة قدرها μ منطبقة على أحد الجسيمين بالنسبة لمبدأ الإحداثيات المنطبق على الجسيم الآخر. تمثل العلاقة (٨) إذن الطاقة الحركية لجملة الجسيمين بالنسبة لمركز ثقلهما.



شكل (١): الإحداثيات القطبية للكتلة المختزلة. تنطبق الكتلة μ على أحد الجسيمين ومبدأ الإحداثيات على الجسيم الآخر.

إذا كان أحد الجسيمين (النواة) مشحوناً بشحنة موجبة قدرها Z e +والجسيم الآخر (الالكترون) مشحوناً بشحنة كهربائية سالبة قدرها e - فإن طاقتهما الكولومية الكامنة تكون مساوية إلى :

$$V = - \frac{Ze^2}{r} \qquad (١٠)$$

إن الطاقة الكلية لجملة الجسيمين تصبح مساوية إلى : $E = T + V$ والمؤثر (الهاملتوني) المقابل لهذه الطاقة هو :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} \qquad (١١)$$

إن معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين إذن تكتب على النحو التالي :

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi \qquad (١٢)$$

حيث وضعنا $\nabla_r^2 = \nabla^2$ لتسهيل الكتابة .

تكتب معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن السابقة على النحو التالي :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \qquad (١٣)$$

وهي تُمثل حركة الالكترون، الذي نعتبر كتلته مساوية إلى μ بالنسبة إلى النواة التي نعتبرها مبدأ الإحداثيات (انظر الشكل ١).

نستخدم من أجل حل المعادلة (١٣) الإحداثيات القطبية . تكتب هذه المعادلة في الإحداثيات القطبية على الشكل التالي : (انظر في التمرين ١٠ من الفصل

السابق).

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0 \qquad (١٤)$$

نتبع الآن طريقة فصل المتحولات، فنفتش عن حل خاص لهذه المعادلة من الشكل التالي:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi) \qquad (١٥)$$

نعوض هذا التابع في معادلة شرودنغر (١٤) ونقسم الناتج على ψ فنحصل على مايلي:

$$\frac{1}{R}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{\Theta .\, r^2\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+$$

$$+\frac{1}{\Phi r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0 \qquad (١٦)$$

نضرب طرفي هذه المعادلة بـ $r^2\sin^2\theta$ فنحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+$$

$$+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+\frac{2\mu r^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0 \qquad (١٧)$$

نجد في هذه المعادلة أن الحد الثالث يتعلق فقط بالزاوية ϕ بينما الحدود الأخرى

لاتتعلق بـ ϕ. حتى تكون المعادلة مساوية للصفر دوماً يجب أن يكون الحد الثالث مساوياً ومخالفاً بالإشارة إلى مجموع بقية الحدود غير المتعلقة بـ ϕ. هذا يعني أن الحدّ الثالث، كمجموع بقية الحدود، يجب أن يكون مساوياً إلى مقدار ثابت. ليكن هذا المقدار الثابت m^2 - نضع إذن:

$$\frac{d^2 \Phi}{d \phi^2} = - m^2 \Phi \qquad (١٨)$$

حيث m عدد ما.

نعوض الآن (١٨) في (١٧) ونقسم الناتج على $\sin^2 \theta$ فنجد:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{1}{\Theta \cdot \sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) = 0 \qquad (١٩)$$

نلاحظ في هذه المعادلة، مرة أخرى أن الحدّين الثاني والثالث يتعلقان بالزاوية θ فقط ولايتعلقان بالمتحول r، بينما الحدان الأول والأخير على العكس، يتعلقان بـ r وليس بـ θ. حتى تكون المعادلة محققة دوماً يجب أن يكون كل من المقدارين ثابتاً وله نفس القيمة مع خلاف الإشارة فقط. يمكن إذن وضع المقدار التابع إلى r مساوياً إلى $\lambda +$ والمقدار التابع لـ θ مساوياً إلى$\lambda -$ والحصول على المعادلتين التاليتين:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta + \lambda \Theta = 0 \quad (٢٠)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) - \frac{\lambda R}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) R = 0 \quad (٢١)$$

هكذا نكون قد فرقنا معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين (١٤) إلى ثلاث معادلات: (١٨) ،(٢٠) و(٢١) كل منها تتعلق بمتحول واحد. سنسعى إلى إيجاد حلول كل من هذه المعادلات على حدة. سنجد أولاً أن المعادلة (١٨) ليس لها حلول مقبولة فيزيائياً إلا من أجل قيم معينة وتامة لـ m . بعد أن نحدّد هذه القيم نعوضها في المعادلة (٢٠) فنجد أن المعادلة الناتجة يكون لها حلول مقبولة فقط من أجل قيم معينة لـ λ . نعوض بعد ذلك قيم λ هذه في المعادلة (٢١) فنجد أن المعادلة الناتجة ليس لها حلول مقبولة إلاّ من أجل قيم معينة لـ E (الطاقة).

سنبدأ إذن بدراسة المعادلتين (١٨) و(٢٠) المتعلقتين بالمتحولين ϕ وθ.

تمثل هاتان المعادلتان حركة الجسيمين الدورانية حول مركز الثقل، أو بالأحرى حركة الالكترون الدورانية حول النواة (شرط أن نعتبر كتلة الالكترون مساوية للكتلة المختزلة μ).

حل المعادلة المتعلقة بـ ϕ :

إن الحلول الخاصة للمعادلة (١٨) هي من الشكل التالي:

$$\Phi(\phi) = c\, e^{i m \phi} \qquad (٢٢)$$

يتعلق المتغير ϕ (الزاوية ϕ) بالحركة الدورانية حول المحور $\vec{oz}$. (انظر في الشكل ١) لذلك فإن التابع $\Phi(\phi)$ يمثل الحركة الدورانية حول $\vec{oz}$. كنّا قدر درسنا هذه الحركة في الفصل الخامس ووجدنا أن التوابع $\Phi(\phi)$ المقبولة فيزيائياً هي التي تكون وحيدة القيمة ووحيدة التعين، وقد وجدنا أن هذه التوابع هي:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i m \phi} \quad , m = 0, \pm1, \pm2, .. \qquad (٢٣)$$

هذه التوابع ثنائية التعدّد، بمعنى أن كل تابعين مقابلين لزوج (+m, -m) يقابلان نفس الطاقة الحركية الدورانية حول المحور $\overrightarrow{oz}$. وأن كل تركيب خطّي منهما هو أيضاً حل للمعادلة (١٨) يقابل نفس الطاقة . يستفاد من هذه الخاصة في كتابة حلول المعادلة المذكورة على شكل توابع جيبية (توافقية) عوضاً عن الشكل الأسي (٢٣) وذلك على النحو التالي : ليكن التابعان المقابلان لـ m + و m- هما :

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \phi} \quad , \Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i m \phi}$$

نشكل منهما تركيبين خطّيين :

$$\Phi_+ = \Phi_m + \Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{i m \phi} - e^{-i m \phi} \right] =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos m \phi \qquad (٢٤)$$

وكذلك :

$$\Phi_- = \frac{1}{i} \Phi_m - \frac{1}{i} \Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{e^{i m \phi} - e^{-i m \phi}}{i} \right] =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin m \phi \qquad (٢٥)$$

يمكن تنظيم التابعين السابقين في المجال$(0, 2\pi)$ والحصول على الحلول المنظمة التالية للمعادلة (١٨) على الشكل التالي :

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi \quad , |m| = 1, 2, .. \qquad (٢٦)$$

إن الحلول (٢٦) تكافىء الحلول (٢٣).

يجب أن نلاحظ هنا أن القيمة $m = o$ تقابل حلاً وحيد التعدد هو:

$.\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

حل المعادلة المتعلقة بالمتحول θ :

إذا قمنا بعملية الاشتقاق بالنسبة إلى θ في الحدّ الأول من المعادلة (٢٠) تأخذ هذه المعادلة الشكل التالي:

$$\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta + \lambda\,\Theta = 0 \qquad (٢٧)$$

هذه المعادلة التفاضلية هي نفس المعادلة (٥٧) التي رأيناها في الفصل السابق (الخامس) عند دراسة التوابع الخاصة لمربع العزم الزاوي. وبالفعل، إذا وضعنا:

$$\lambda = \frac{a}{\hbar^2} \qquad (٢٨)$$

نكتب:

$$\cot\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta} + \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta + \frac{a}{\hbar^2}\,\Theta \qquad (٢٩)$$

لقد ذكرنا أن هذه المعادلة لها حلول مقبولة إذا كان:

$$a = \ell(\ell+1)\hbar^2 \quad , \quad \ell = 0, 1, 2, ... \qquad (٣٠)$$

وكان العدد m يحقق الشرط :

$$-\ell \leq m \leq \ell \qquad (٣١)$$

إذا عوضنا (٣٠) في (٢٨) نجد :

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \qquad (٣٢)$$

تدعى المعادلة التفاضلية (٢٩) معادلة لوجاندر المرفقة.

إن حلول هذه المعادلة التي تحقق الشروط السابقة هي كثيرات حدود تدعى كثيرات حدود لوجاندر المرفقة (associated Legendre polynomials) . كل كثيرة حدود منها، أي كل حل، يقابل قيمة معينة للعدد ℓ وأخرى لـ m، ($|m| \leq \ell$).

تكتب كثيرات حدود لوجاندر المرفقة والمنظمة على الشكل التالي:

$$\Theta_{\ell}^{m}(\theta) = \left[\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} \times P_{\ell}^{m}(\cos\theta) \qquad (٣٣)$$

حيث :

$$P_{\ell}^{m}(x) = \frac{1}{2^{\ell}.\ell!}(1 - x^2)^{\left|\frac{m}{2}\right|} \times \frac{d^{\ell + |m|}}{d x^{\ell + |m|}}(x^2 - 1)^{\ell} \qquad (٣٤)$$

$$x = \cos\theta \quad , -\ell \leq m \leq \ell$$

يبين الجدول التالي (الجدول ١) كثيرات الحدود $\Theta_{\ell}^{m}(\theta)$ من أجل بعض القيم للعددين ℓ و m :

الجدول (١): بعض كثيرات حدود لوجاندر المرفقة، المنظمة :

l	m	$\Theta_l^m(\theta)$
0	0	$1/\sqrt{2}$
1	0	$(\sqrt{3/2})\cos\theta$
1	±1	$(\sqrt{3/4})\sin\theta$
2	0	$(\sqrt{5/8})\left(3\cos^2\theta-1\right)$
2	±1	$(\sqrt{15/4})\cos\theta\sin\theta$
2	± 2	$\left(\sqrt{15/16}\right)\sin^2\theta$
3	0	$(\sqrt{63/8})\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta\right)$
3	± 1	$(\sqrt{21/32})\left(5\cos^2\theta-1\right)\sin\theta$
3	± 2	$(\sqrt{105/16})\sin^2\theta\cos\theta$
3	± 3	$\left(\sqrt{35/32}\right)\sin^3\theta$

هكذا درسنا حتى الآن حلول المعادلتين (١٨) و(٢٠) اللتين تمثلان، كما ذكرنا، حركة الالكترون في ذرة الهيدروجين حول النواة. إن جداء حلول المعادلة (١٨) أي التوابع $\Phi_m(\phi)$، المعطاة بالعلاقة (٢٦) في حلول المعادلة (٢٠)، أي كثيرات حدود لوجاندر المرفقة $\Theta_l^m(\theta)$، هي توابع يرمز لها بـ $Y_l^m(\theta,\phi)$:

$$Y_l^m(\theta,\phi)=\Theta_l^m(\theta).\ \Phi_m(\phi) \qquad (٣٥)$$

حيث: $\ell = 0, 1, 2, \ldots \quad , -\ell \le m \le +\ell$

تعرف التوابع $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ باسم التوابع التوافقية الكروية (Spherical harmonics) وهي توابع دورية، تتعلق بالمتحولين θ وϕ (انظر في الشكل ١)، وتصف حركة الالكترون حول النواة. يبين الجدول (٢) بعض التوابع التوافقية الكروية المنظمة المقابلة لبعض قيم العددين ℓ وm. تتصف التوابع $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ بأنها توابع خاصة للمؤثر المقابل لمربع العزم الزاوي M^2 (العلاقة ٢٣ من الفصل الخامس) وهي توابع خاصة أيضاً للمؤثر المقابل لمركبة العزم الزاوي على المحور $\overrightarrow{oz}$ أي: M_z (العلاقة ٢٢- جـ من الفصل الخامس)، حيث:

$$M^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 . Y_\ell^m(\theta, \phi) \qquad (٣٦)$$

$$M_z Y_\ell^m(\theta, \phi) = m\hbar . Y_\ell^m(\theta, \phi) \qquad (٣٧)$$

إن القيم الخاصة لمربع العزم الزاوي للالكترون في ذرة الهيدروجين هي: $\ell(\ell+1)\hbar^2$ حيث $\ell = 0, 1, 2, \ldots$، والقيم الخاصة لمركبة العزم الزاوي للالكترون على المحور $\overrightarrow{oz}$ هي: $m\hbar$، حيث $-\ell \le m \le \ell$. هذا يعني أن طول متجه العزم الزاوي للالكترون في حركته حول النواة لايأخذ سوى القيم التالية: $\sqrt{\ell(\ell+1)} . \hbar$.

الجدول (٢) : بعض التوابع التوافقية الكروية المنظمة $Y_\ell^m(\theta, \phi)$

ℓ	m	$Y_\ell^m(\theta, \phi)$
0	0	$1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$\sqrt{3/4\pi}\ \cos\theta$
1	1	$\sqrt{3/4\pi}\ \sin\theta\cos\phi$
1	-1	$\sqrt{3/4\pi}\ \sin\theta\sin\phi$
2	0	$\sqrt{5/16\pi}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
2	1	$\sqrt{15/4\pi}\ \sin\theta\cos\theta\cos\phi$
2	−1	$\sqrt{15/4\pi}\ \sin\theta\cos\theta\sin\phi$
2	2	$\sqrt{30/32\pi}\ \sin^2\theta\cos 2\phi$
2	−2	$\sqrt{30/32\pi}\ \sin^2\theta\sin 2\phi$
3	0	$\sqrt{63/16\pi}\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta\right)$
3	1	$\sqrt{21/32\pi}\left(5\cos^2\theta-1\right)\sin\theta\cos\phi$
3	−1	$\sqrt{21/32\pi}\left(5\cos^2\theta-1\right)\sin\theta\sin\phi$
3	2	$\sqrt{105/16\pi}\ \sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi$
3	−2	$\sqrt{105/16\pi}\ \sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi$
3	3	$\sqrt{35/32\pi}\ \sin^3\theta\cos 3\phi$
3	−3	$\sqrt{35/32\pi}\ \sin^3\theta\sin 3\phi$

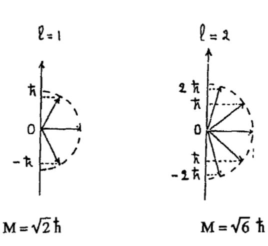
حيث: $\ell = 0, 1, 2, \ldots$. يُدعى العدد ℓ العدد الكوانتي المداري. بما أن قيمة مركبة العزم الزاوي على المحور $\vec{oz}$ لاتأخذ سوى القيم $m\hbar$ حيث:

$$m = -\ell, -\ell + 1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, \ell - 1, \ell$$

نستنتج أن متجه العزم الزاوي يأخذ عدداً محدداً من الاتجاهات بالنسبة للمحور $\vec{oz}$. إن عدد الاتجاهات من أجل قيمة معينة لـ ℓ هو $(2\ell + 1)$ وهذا يساوي عدد قيم m المقابلة لقيمة ℓ. مثلاً إذا كانت قيمة ℓ تساوي 1 يكون طول متجه العزم الزاوي مساوياً إلى: $M = \sqrt{1(1+1)}\,.\hbar = \sqrt{2}\,\hbar$. وتكون قيم العدد m هي: $m = -1, 0, +1$ وهي تقابل القيم التالية لمركبة العزم الزاوي على $\vec{oz}$ ، $-\hbar\ ,\ 0, +\hbar$ هذا يعني أن متجه العزم في هذه الحالة يمكن أن يكون في أحد اتجاهات ثلاثة تقابل المساقط الثلاثة السابقة. يمثل الشكل التالي، (شكل ٢) الأوضاع المختلفة التي يكون عليها متجه العزم الزاوي بالنسبة للمحور $\vec{oz}$ في الحالتين $\ell = 1$ و $\ell = 2$.

يجب الانتباه إلى أن الاتجاهات الممكنة المختلفة لمتجه العزم الزاوي تصبح متميزة فيما بينها فقط في حالة وجود الذرة في مجال حقل كهربائي أو مغناطيسي خارجي، حيث يفترض في هذه الحالة أن الحقل الخارجي ينطبق على المحور $\vec{oz}$. أما في حالة عدم وجود حقل خارجي فلايمكن التمييز بين مختلف الاتجاهات. يُدعى العدد m العدد الكوانتي المغناطيسي.

بقي علينا الآن، لإنجاز حل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين أن نحل المعادلة (٢١).



شكل (٢): طول متجه العزم الزاوي للالكترون واتجاهاته في الحالتين $\ell = 1$ و$\ell = 2$

حل المعادلة المتعلقة بالمتحول r :

تكتب المعادلة (٢١) بعد تعويض λ فيها بـ $\ell(\ell+1)$ على الشكل التالي:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R=0 \quad (٣٨)$$

إن حلول هذه المعادلة هي توابع للمتحول r أي $R(r)$. يمكن إيجاد هذه الحلول بطريقة نشر $R(r)$ على شكل سلسلة (كثيرة حدود) وضرب هذه السلسلة بتابع أسي. لن ندخل في التفصيلات الرياضية بل نكتفي بذكر النتائج. فلقد تبين أن المعادلة (٣٨) ليس لها حلول مقبولة فيزيائياً إلاّ إذا تحقق الشرط التالي:

$$E=-\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 . n^2} \quad , n = 1, 2, 3, ... \quad (٣٩)$$

هذا الشرط يعني أن طاقة ذرة الهيدروجين لاتأخذ سوى قيماً محددة تتعلق بالعدد التام n ، الذي يُدعى العدد الكوانتي الرئيسي . يجدر بالذكر هنا أن العلاقة (٣٩) هي نفس العلاقة التي تنتج من نظرية بور في ذرة الهيدروجين والتي تحدد مستويات طاقة هذه الذرة .

يرتبط العدد ℓ أيضاً بـ n بالعلاقة التالية :

$$0 \leq \ell \leq n - 1 \qquad (٤٠)$$

أي من أجل قيمة معينة لـ n يأخذ العدد ℓ القيم التالية : $\ell = 0, 1, 2, .., n - 1$

عدد هذه القيم هو n قيمةً .

يمكن أن نرى من المعادلة (٣٨) أن حلولها $R(r)$ تتعلق بـ E وبالعدد ℓ، أي تتعلق بالعددين الكوانتيين n و ℓ (لأن E تتعلق بـ n) . تكتب الحلول الخاصة المقبولة فيزيائياً على الشكل التالي :

$$R_{n\ell} = -\left[\left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\rho/2} \rho^{\ell} L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) \qquad (٤١)$$

حيث :

$$\rho = \frac{2Zr}{n a_0} \quad , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \qquad (٤٢)$$

أما $L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho)$ فهي كثيرات حدود تدعى كثيرات حدود لاغير المرفقة : (associated Lagerre polynomials) وتعطى بالعلاقة التالية :

$$L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} (-1)^{K+1} \frac{[(n+\ell)!]^2 . \rho^K}{(n-\ell-1-K)!\,(2\ell+1+K)!} \qquad (٤٣)$$

إن المتحول r في التوابع $R_{n\ell}(r)$ يمثل بعد الالكترون عن النواة، والتوابع $R_{n\ell}(r)$ تمثل في الواقع حركة الالكترون على طول القطر الواصل بين النواة وبين الالكترون. تدعى هذه التوابع لهذا السبب التوابع الموجية القطرية (radial Wave functions).

يبين الجدول (٣) بعض التوابع القطرية المحسوبة من العلاقتين (٤١) و(٤٣).

هكذا أصبحنا نعلم الآن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لذرة الهيدروجين، أي توابع موجة ذرة الهيدروجين التي لها الشكل التالي:

$$\psi_{n\ell m}(\theta, \phi, r) = R_{n\ell}(r)\, \Theta_{\ell}^{m}(\theta)\, \Phi_m(\phi) \qquad (٤٤)$$

أو:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi) \qquad (٤٥)$$

وهي تتعلق بالأعداد الكوانتية الثلاثة n وℓ و m. كل تابع موجة يتحدد بمجموعة من ثلاث قيم لهذه الأعداد علماً بأن القيم التي يمكن أن تأخذها هذه الأعداد معطاة بالعلاقات التالية:

$$n = 1, 2, 3, .. \quad , \quad \ell = 0, 1, 2, ..., n-1$$

(٤٦)

$$m = -\ell, -\ell+1, ..., 0, ... \ell-1, \ell$$

الجدول (٣) : بعض التوابع الموجية القطرية المنظمة .

n	ℓ	$R_{n\ell}$
1	0	$2\,(Z/a_0)^{3/2}\,.\,e^{-\rho/2}$
2	0	$\dfrac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}}\,(2-\rho)\,e^{-\rho/2}$
2	1	$\dfrac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}}\,\rho.\ e^{-\rho/2}$
3	0	$\dfrac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}}\,(6-6\rho+\rho^2)\,e^{-\rho/2}$
3	1	$\dfrac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}}\,(4-\rho)\,\rho.\,e^{-\rho/2}$
3	2	$\dfrac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}}\,\rho^2.\ e^{-\rho/2}$

مستويات طاقة ذرة الهيدروجين:

تعطي العلاقة (٣٩) قيم مستويات طاقة ذرة الهيدروجين وذلك في جملة (نظام) الواحدات(.C. G. S) (أي سنتمتر، غرام، ثانية) بعد أن نضع فيها $Z=1$:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\,.\,n^2} \quad , \quad n = 1, 2, .. \qquad (٣٩)$$

تتصف مستويات طاقة ذرة الهيدروجين، E_n، بخاصة التعدد، بمعنى أن المستوي الواحد (أي القيمة الواحدة للطاقة والمقابلة لقيمة معينة للعدد n) يقابل أكثر من تابع موجة $\Psi_{n\ell m}$. إن جميع مستويات الطاقة متعددة ماعدا المستوى الأول E_1، (n = 1). سبب ذلك هو أن قيمة الطاقة تتعلق فقط بالعدد الكوانتي الرئيسي n، بينما يتعلق تابع الموجة Ψ بالأعداد الثلاثة n و ℓ و m، وقد رأينا أنه من أجل قيمة معينة للعدد n يأخذ العدد ℓ جميع القيم التامة والموجبة الواقعة بين الصفر و n - 1 (العلاقة ٤٦). إن عدد هذه القيم هو n قيمة، ولما كان العدد ℓ يحدد قيمة العزم الزاوي للالكترون فهذا يعني أن كل مستوى طاقة، E_n، يقابل عدداً من الحركات الدورانية المختلفة للالكترون حول النواة، كل حركة منها تقابل قيمة للعدد ℓ، أي قيمة معينة لطول متجه العزم الزاوي للالكترون. يكون للالكترون في مختلف هذه الحركات نفس الطاقة. يكون هذا الأمر صحيحاً إذا لم تكن ذرة الهيدروجين خاضعة لتأثير حقل كهربائي أو مغناطيسي خارجي. أما إذا خضعت الذرة إلى حقل خارجي يزول التعدد لأن طاقة الذرة E تصبح حينئذ تابعة، ليس فقط للعدد n بل أيضاً للعددين ℓ و m، أي تابعة لقيمة العزم الزاوي والاتجاه الذي يأخذه بالنسبة لمتجه الحقل الخارجي.

خصائص توابع الموجة الهيدروجينية:

تتصف توابع الموجة الهيدروجينية (٤٥) بخصائص هامة نوجز أهمها فيما يلي:

هذه التوابع هي توابع خاصة للمؤثر الهاملتوني H الخاص بذرة الهيدروجين:

$$H = \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = E_n \cdot \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) \qquad (٤٧)$$

حيث القيم الخاصة، E_n، هي مستويات الطاقة المعطاة بالعلاقة (٣٩). إن

التوابع $\Psi_{n\ell m}$ هي أيضاً توابع خاصة لكل من المؤثرين المقابلين لمربع العزم الزاوي M^2 ومركبة العزم الزاوي على المحور $\vec{oz}$ ، M_z . فإذا وضعنا $\Psi_{n\ell m} = R_{n\ell}\,\Theta_\ell^m \cdot \Phi_m$ نستطيع أن نكتب :

$$M^2 R_{n\ell}\,\Theta_\ell^m \cdot \Phi_m = \left[\ell(\ell+1)\,h^2\right] R_{n\ell}\,\Theta_\ell^m \cdot \Phi_m \quad (٤٨)$$

$$M_z R_{n\ell}\,\Theta_\ell^m \cdot \Phi_m = \left[m\hbar\right] R_{n\ell}\,\Theta_\ell^m \cdot \Phi_m \quad (٤٩)$$

نذكر هنا أن المؤثر M^2 تابع لـ θ وϕ ، فهو يؤثر فقط على $\Phi\ \Theta_\ell^m$ (أو $Y_\ell^m(\theta,\phi)$)، والمؤثر M_z تابع لـ ϕ فهو يؤثر فقط على Φ_m .

يُبين الجدول (٤) بعض توابع الموجة لذرة الهيدروجين. إن المتحول σ في هذا الجدول يرتبط بكل من المتحولين r وρ وفق العلاقتين التاليتين :

$$\sigma = \frac{n\rho}{2} = \frac{Z}{a_0}\,r \quad (٥٠)$$

حيث ρ وa_0 معطيان بالعلاقتين (٤٢). يمكن الحصول على التوابع $\Psi_{n\ell m} = R_{n\ell} \cdot Y_\ell^m$ باستخدام التوابع $R_{n\ell}$ من الجدول (٣) والتوابع التوافقية الكروية $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ من الجدول (٢) مع أخذ العلاقتين (٥٠) بعين الاعتبار.

من الخصائص الهامة لتوابع الموجة أن مربع التابعψ ، أي ψ^2يساوي احتمال وجود الالكترون في النقطة المعتبرة. إن احتمال وجود الالكترون في عنصر حجم dv يقع على بعد قدره r من النواة يساوي إلى المقدار التالي :

$$\psi^2(r,\theta,\phi)\,dv = \psi^2(r,\theta,\phi)\,r^2 \sin\theta\,d\theta\,d\phi\,dr$$

إذا كاملنا هذا المقدار بالنسبة لـ θ و ϕ نحصل على قيمة احتمال وجود الالكترون في قشرة كروية سمكها $d\,r$ ونصف قطرها r:

$$P.\,d\,r = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left[R\,(r)\,Y\,(\theta,\,\phi)\right]^2 r^2\,d\,r \sin\theta\,d\,\theta\,d\,\phi$$

أي :

$$P.\,d\,r = r^2\,R^2\,(r)\,d\,r \qquad (٥١)$$

وذلك لأن التوابع التوافقية الكروية $Y\,(\theta,\,\phi)$ منظمة. يمر المقدار $P = r^2\,R^2\,(r)$ بنهايات عظمى وأخرى معدومة يختلف عددها باختلاف $R\,(r)$ أي باختلاف قيمتي العددين n و ℓ. يبين الشكل (٣) تحولات P من أجل قيم مختلفة للعددين n و ℓ. إن النهايات العظمى لـ P تقابل القيم الأكثر احتمالاً لبعد الالكترون، r، عن النواة عندما يكون في حالة يمثلها التابع $\psi_{n\,\ell m}$. تقع النهاية العظمى للاحتمال P في الحالة ψ_{100} (أي $n = 1,\ \ell = 0\ ,\ m = 0$) عند مسافة r تساوي نصف قطر بور a_0.

الجدول (٤) : بعض توابع الموجة الهيدروجينية

n	ℓ	m	المدار (تابع الموجة)
			الطبقة K
1	0	0	$\psi_{1S} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$

الطبقة L

2	0	0	$\psi_{2S} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)\ e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma\, e^{-\sigma/2}\cos\theta$
2	1	±1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma\, e^{-\sigma/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma\, e^{-\sigma/2}\sin\theta\sin\phi$

الطبقة M

3	0	0	$\psi_{3S} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27 - 18\sigma + 2\sigma^2\right) e^{-\sigma/3}$
3	1	0	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\sigma\, e^{-\sigma/3}\cos\theta$
3	1	±1	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\,\sigma\, e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-\sigma)\,\sigma\, e^{-\sigma/3}\sin\theta\sin\phi$

$$3 \quad 2 \quad 0 \qquad \psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$3 \quad 2 \quad \pm1 \qquad \psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta\cos\theta\cos\phi$$

$$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta\cos\theta\sin\phi$$

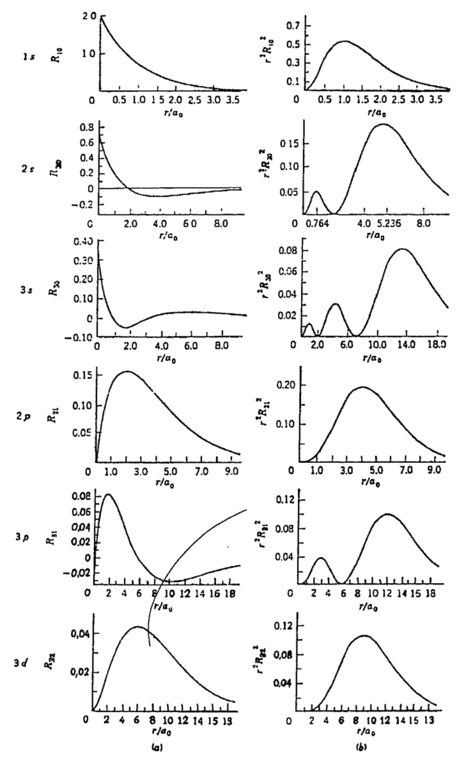
$$3 \quad 2 \quad \pm2 \qquad \psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\phi\cos 2\phi$$

$$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta\sin 2\phi$$

$$\sigma = \frac{Z}{a_0} r$$

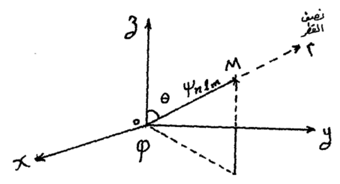
المدارات الهيدروجينية وأشكالها:

تتضمن التوابع $\psi_{n\ell m}$ معلومات عن الأمكنة المحتملة التي يتحرك الالكترون فيها، فقد بينا فيما سبق أن قيمة مربع التابع ψ^2 تمثل احتمال وجود الالكترون في النقطة المعتبرة. ندعو الأماكن المحتملة لوجود الالكترون حول النواة: المدارات. يمكن تعريف المدار إذن بأنه حجم من الفراغ المحيط بالنواة احتمال وجود الالكترون داخله أكبر من احتمال وجوده خارجه وذلك عندما تكون الذرة في حالة كوانتية محددة. يختلف شكل المدار باختلاف تابع الموجة $\psi_{n\ell m}$ الذي يصف حالة ذرة الهيدروجين. يمكن تحديد شكل المدار استناداً



الشكل (٣) تحولات المقدار $P = r^2 R_{n\ell}^2(r)$ من أجل بعض قيم العددين n و ℓ.

إلى التابع $\Psi_{n\ell m}$ المقابل له، لهذا تدعى توابع الموجة نفسها المدارات الهيدروجينية. يُحدّد شكل المدار بالطريقة التالية: نجعل قيمة r في التابع $\Psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r)\, Y_\ell^m(\theta, \phi)$ مساوية إلى القيمة المقابلة للنهاية العظمى الخارجية للاحتمال P (انظر في الشكل ٣). نختار قيمة لـ θ في المجال [θ, π]، وقيمة لـ ϕ في المجال [0, 2 π]ونحسب قيمة التابع $\Psi_{n\ell m}$ (بالاستعانة بالعلاقات في الجدول ٤).



شكل (٤): كيفية تحديد شكل المدار

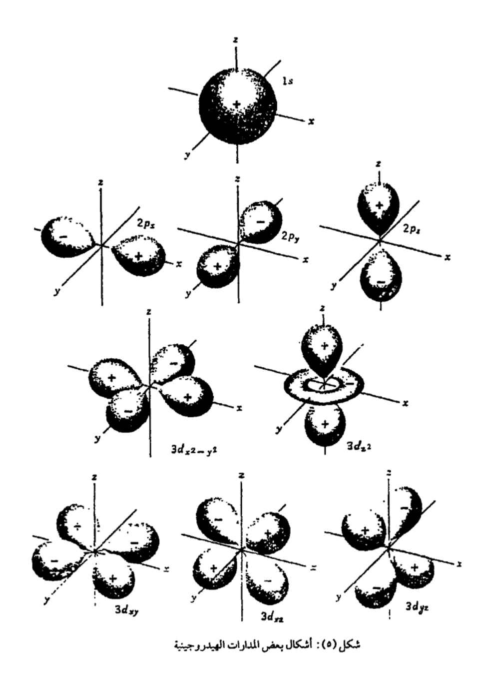
تمثل القيمة المحسوبة لـ $\Psi_{n\ell m}$ بنقطة M تقع على نصف القطر Γ (شكل ٤)، بحيث تبعد M عن المبدأ O بمقدار قيمة $\Psi_{n\ell m}$. يتحدد اتجاه نصف القطر Γ بقيمتي الزاويتين θ وϕ ، نجعل الآن كلاً من θ و ϕ تتغير في المجال المناسب، ونحسب قيمة $\Psi_{n\ell m}$ من أجل كل زوج من قيم θ وϕ (مع بقاء قيمة r ثابتة). إن تغيير θ و ϕ يجعل نصف القطر Γ يدور حول المبدأ (أي حول النواة التي نعتبرها مبدأ الإحداثيات) كما يجعل النقطة M تنزلق في نفس الوقت على نصف القطر Γ بسبب تغير قيمة $\Psi_{n\ell m}$. هكذا ترسم النقطة المنزلقة M ، سطحاً في الفضاء. إن شكل

هذا السطح هو نفسه شكل المدار المقابل لـ $\psi_{n\ell m}$. إن الحجم الذي يحدده هذا السطح يمكن اعتباره مساوياً لحجم المدار. يتعلق حجم المدار في الواقع بقيمة r التي تم انتقاؤها، يمكن انتقاء قيمة r بحيث يكون احتمال وجود الالكترون داخل الحجم المحدّد بالطريقة السابقة مساوياً مثلاً إلى 0.90، كما يمكن اختيار r بحيث تقابل النهاية العظمى لقيمة الاحتمال: $P = r^2 R^2 (r)$. لايوجد في الواقع اتفاق عام على كيفية اختيار r، ولكن هناك شبه اتفاق عام على أن حجم المدار يجب أن يكون مقابلاً لأكبر قيمة ممكنة لاحتمال وجود الالكترون داخله. أما شكل المدار فلا علاقة له بقيمة r، بل هو يتعلق بالجزء $Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi)$ من تابع الموجة $\psi_{n\ell m}$. يبين الشكل (٥) أشكال بعض المدارات الهيدروجينية.

يجب أن نلاحظ هنا أن التوابع $\psi_{n\ell m}$ هي توابع دورية تأخذ قيماً سالبة و موجبة أثناء تغيرات θ وϕ لهذا فإن إشارة ψ تكون موجبة في بعض أجزاء المدار وسالبة في أجزاء أخرى، وهذا أمر هام يجب الانتباه إليه أثناء دراسة الخصائص التناظرية للمدارات الهيدروجينية.

يتضح من الدراسة السابقة أن شكل المدار يتعلق بقيمة العدد الكوانتي ℓ الذي يُحدّد بدوره طول متجه العزم الزوي للالكترون. عندما تكون قيمة $\ell = 0$ يكون المدار ذا تناظر كروي. وعندما تكون $\ell = 1$ يكون له انتفاخان بينهما عقدة، وهكذا، . . . إذا كانت قيمة ℓ مختلفة عن الصفر فإن اتجاه المدار (واتجاه العزم الزاوي للالكترون في هذه المدار) يتعلق بقيمة m.

تصبح اتجاهات المدارات متميزة فيما بينها كما ذكرنا سابقاً فقط عند وجود حقل خارجي.



شكل (٥) : أشكال بعض المدارات الهيدروجينية

نلاحظ من جهة أخرى ، أن حجم المدار يزداد بازدياد قيمة n . لكي نستطيع مقارنة حجوم المدارات بعضها ببعض نحسب متوسط بعد الالكترون عن النواة ،

$<r>$. يزداد هذا المتوسط مع زيادة قيمة n . تتعلق قيمة $<r>$ أيضاً بقيمة العدد الذري Z للذرة . في حالة ذرة الهيدروجين $Z = 1$ ، ولكن في الذرات المتأينة التي تحوي الكتروناً واحداً فقط ، أي الذرات التي تحمل شحنة موجبة قدرها $(Z - 1)$ ، تكون المدارات مماثلة لمدارات ذرة الهيدروجين لكن حجومها ، أو قيمة $<r>$ فيها ، أقل منها في المدارات الهيدروجينية ، تدعى المدارات في الذرة التي يكون فيها $Z > 1$ المدارات شبه الهيدروجينية . يصغر حجم المدار شبه الهيدروجيني كلما كبرت قيمة Z .

أسئلة وتمارين على الفصل السادس:

١- ماهي الكتلة المختزلة لجملة جسيمين كتلة أحدهما m_1 وكتلة الآخر m_2؟

٢- بفرض أن حركة جملة جسيمين حول مركز ثقلهما تكافيء حركة كتلة وحيدة (هي الكتلة المختزلة) حول نقطة ثابتة. ماهو شكل معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن لذرة الهيدروجين؟ .

٣- ماهي مستويات طاقة ذرة الهيدروجين؟ .

٤- أذكر المعاني الفيزيائية للأعداد الكوانتية n وℓ و m التي تظهر في توابع موجة ذرة الهيدروجين.

٥- ماهو تعريف المدار بشكل عام؟ .

٦- ارسم أشكال المدارات الهيدروجينية من النوع d,p, s. ماهو الفرق بين المدارين 2 s و 3 s؟ .

٧- أذكر العلاقة التي تعطي طول متجه العزم الزاوي للالكترون في ذرة الهيدروجين، وأذكر العلاقة التي تعطي مساقط العزم الزاوي على المحور $\vec{oz}$ اشرح المعنى الفيزيائي للعلاقة الأخيرة.

٨- ماهو المقصود بالمدارات شبه الهيدروجينية وماهو الفرق بينها وبين المدارات الهيدروجينية؟ .

تمارين ومسائل:

١- استخدم العلاقات (٣٣) و(٣٤) واحسب كثيرة حدود لوجاندر المرفقة من أجل ($\ell = 0$ و $m = 0$) ثم من أجل: ($\ell = 1$ و $m \pm 1$) ثم من أجل

($\ell = 2$ و $m = \pm 1$). قارن النتائج التي تحصل عليها مع كثيرات الحدود في الجدول (١).

٢- استخدم الجدولين (٢) و(٣) والعلاقة (٥٠) واحسب توابع الموجة الهيدروجينية التالية:

$$\psi_{210} \quad , \quad \psi_{200} \quad , \quad \psi_{100}$$

قارن النتائج مع التوابع في الجدول (٤).

٣- استخدم العلاقة (٣٩) واحسب طاقة تشرد (تأين) ذرة الهيدروجين وطاقة تشرد الأيون He^+. علماً بأن الشحنة العنصرية e تساوي 4.803×10^{-10} واحدة (e. s. u) وثابتة بلانك h تساوي 6.626×10^{-27} (أرغة × ثا) وعدد افوكادرو N يساوي 6.022×10^{23} ذرة/ مول [أحسب الجواب أولاً بالأرغة، ثم بالالكترون فولط eV].

٤- إذا علمت أن: $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = Z / a_0 n^2$. بيّن استناداً إلى ذلك أن متوسط الطاقة الكامنة للالكترون، $\langle V \rangle$، عندما يكون في المدار $\psi_{n\ell m}$ يساوي:

$$\langle V \rangle = - \frac{Z^2 e^2}{a_0 n^2}$$

ثم بيّن أن متوسط الطاقة الحركية للالكترون يساوي :

$$\langle T \rangle = \frac{Z^2 e^2}{2 a_0 n^2}$$

استنتج مما سبق العلاقة الهامة (علاقة عامة) التالية: $\langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$.

٥- استعن بنتائج التمرين السابق وبيّن أن القيمة المتوسط لمربع كمية حركة جملة الالكترون والنواة بالنسبة لمركز الثقل في ذرة الهيدروجين تساوي:

$$< P^2 > = \frac{2\mu Z^2 e^2}{2 a_0 n^2} = \left(\frac{2\pi Z \mu e^2}{n h}\right)^2$$

حيث $a_0 = \hbar^2 / \mu e^2$. استنتج من ذلك أن جذر متوسط مربع سرعة الالكترون حول النواة يساوي إلى :

$$\sqrt{< v^2 >} = \frac{2\pi Z \ e^2}{n h}$$

٦- احسب قيمة r التي تقابل النهاية العظمى لاحتمال وجود الالكترون في المدار (1 s) في ذرة H.

[الجواب : $r = a_0$]

٧- ارسم الخط البياني الذي يمثل تحولات التابع ($\sin\theta \cos\phi$) وذلك في المستوي x y (انظر الشكل ١ من الفصل السادس). قارن الشكل الناتج مع شكل المدار (P_x)!

ملاحظة: في المستوي xy تكون الزاوية، $\theta = \frac{\pi}{2}$، بينما تتغير ϕ من 0 إلى 2π

٨- بيّن أنه يمكن كتابة الهاملتونى H لذرة الهيدروجين على الشكل التالي :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2\mu r^2} M^2 - \frac{Z e^2}{r}$$

حيث M^2 مؤثر مربع العزم الزاوي.

ملاحظة: استعن بالتمرين (١٠) والعلاقة (٢٣) من الفصل السابق (الخامس).

٩- تأكد استناداً إلى التمرين السابق، أن H يتبادل مع M^2 ، أي أن :

$$H M^2 = M^2 H$$

(يقال في هذه الحالة أن مبادل H و M^2 ، أي :

$[H, M^2] = (H M^2 - M^2 H)$ يساوي الصفر) .

ثم بيّن أنه يوجد لـ H و M^2 توابع خاصة مشتركة . اذكر ماهي هذه التوابع .

الفصل السابع

ذرة الهيليوم ونظرية التحول والسبين

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- أن يتعلم الطالب كتابة معادلة شرودنغر الصحيحة لذرة الهيليوم في جملة (نظام) الواحدات الذرية.

٢- أن يتعلم كيف يمكن إيجاد حلول خاصة تقريبية لذرة الهيليوم بإهمال التأثير المتبادل بين الالكترونين، والاستفادة من المدارات شبه الهيدروجينية.

٣- أن يدرس نظرية التحول (Variation Theorem) وكيفية الاستفادة منها في تحسين الحل التقريبي الخاص بحالة استقرار ذرة الهيليوم.

٤- أن يدرس السبين، وأن يعلم أن وجود السبين يجعل الالكترون في أحد حالتين كوانتيتين ذاتيتين ألفا وبيتا. وأن يدرس بعض خصائص مؤثرات السبين ومركباته على المحاور.

٥- أن يعلم أن تابع موجة الجسيمات المتماثلة يجب أن يكون إما تناظرياً أو عكس تناظري حسب طبيعة الجسيمات، وأن يعلم ماهو مبدأ باولي، وأن يصل إلى معرفة أن توابع موجة الذرات والجزيئات يجب أن تكون عكس تناظرية.

٦- يجب أن يعلم أن توابع الموجة يجب أن تكون أيضاً توابع خاصة للمؤثرين S^2 و S_z الخاصين بالسبين، وأن يتعلم كيف يُنشىء توابع موجة للحالة الأحادية والحالة الثلاثية لذرة الهيليوم المتهيجة.

٧- أن يتعلم بعض المفاهيم مثل: التشكل الالكتروني (electron configuration) والحد (term)، والتعدّد (degeneracy) والحالة (state) وذلك تمهيداً لدراسة بُنى الذرات متعددة الالكترونات.

ذرة الهيليوم:

تتكون ذرة الهيليوم من نواة تحمل شحنتين موجبتين $(Z = 2)$ والكترونين. سنعتبر فيما يلي أن النواة ثابتة، أي سندرس طاقة الذرة الناتجة عن حركة الالكترونين بالنسبة للنواة. إن المؤثر الهاملتوني يساوي:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad (١)$$

حيث r_1 و r_2 هما بعدا الالكترون الأول والثاني عن النواة، و r_{12} المسافة بين الالكترونين و m كتلة الالكترون. أما e فهي الشحنة العنصرية. إذا عوضنا H في معادلة شرودنغر غير التابعة للزمن، $H\psi = E\psi$ نحصل على المعادلة التفاضلية التالية لذرة الهيليوم:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right]\psi = E\psi \qquad (٢)$$

إن وجود الحدّ e^2/r_{12} الذي يمثل الطاقة الناتجة عن التأثير المتبادل بين الالكترونين، يجعل عملية حل المعادلة (٢) بطريقة فصل المتحولات غير ممكنة. لذلك، ليس من السهل إيجاد حلول هذه المعادلة بالطرق المألوفة في حل المعادلات التفاضلية، ولكن يمكن اتباع طرق تقريبية. من أهم الطرق التقريبية المتبعة في هذا الصدد طريقة تعتمد على نظرية تدعى: نظرية التحول (Variation Theorem) وسنشرح مبدأ هذه الطريقة في الفقرات التالية.

جملة الواحدات الذرية:

قبل أن نبدأ بإيجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودنغر لذرة الهيليوم، سنحاول

الآن تبسيط كتابة المعادلة عن طريق التخلص من الثوابت التي تظهر دائماً في معادلات شرودنغر، مثل $\hbar$ و e و m. نستخدم لهذه الغاية جملة واحدات تدعى جملة الواحدات الذرية (atomic units)، وهي واحدات ليس لها أبعاد. إن واحدة الكتلة في هذه الجملة هي كتلة الالكترون $(m = 9.09 \times 10^{-28} g.)$ وواحدة الطول هي نصف قطر بور$(a_0 = 0.5293\ A^\circ)$ وواحدة الزمن هي بالتعريف الزمن اللازم للالكترون ليقطع مسافة تساوي واحدة الطول (a_0) في مدار بور الأول. تساوي هذه الواحدة إلى$(a_0 \hbar / e^2)$ أي حوالي: $(2.42 \times 10^{-17} s.)$. إن واحدة الطاقة في الجملة الذرية تساوي إلى(e^2 / a_0) أي حوالي(27.21 e. V) تدعى هذه الواحدة هارتري. كما أن واحدة الشحنة الكهربائية هي الشحنة العنصرية (e) وواحدة العزم الزاوي هي $\hbar$.

يكتب المؤثر الهاملتوني لذرة الهيليوم في جملة الواحدات الذرية كما يلي:

$$H = -\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \qquad (٣)$$

كما تأخذ معادلة شرودنغر (٢) الشكل التالي:

$$\left[-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi = E\psi \qquad (٤)$$

إيجاد توابع موجة تقريبية لذرة الهيليوم:

إن صعوبة إيجاد الحلول الخاصة الصحيحة للمعادلة (٤) تنتج، كما ذكرنا عن وجود الحد $1/r_{12}$ ، لذلك سنبدأ بإيجاد حلول تقريبية للمعادلة عن طريق إهمال هذا الحدّ، أي إهمال التأثيرات المتبادلة بين الالكترونين وماينتج عنها من

طاقة، ثم سنسعى بعد ذلك إلى تحسين الحلول التقريبية الناتجة استناداً إلى نظرية هي نظرية التحول. سنشرح هذه النظرية قبل استخدامها.

إذا أهملنا الحدّ $1/r_{12}$ تأخذ معادلة شرودنغر لذرة الهيليوم (٤)، الشكل التقريبي التالي:

$$\left[-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}\right]\psi=E\,\psi \qquad (٥)$$

نتبع في حل هذه المعادلة طريقة فصل المتحولات، فنضع:

$$\psi\,(1,2)=\psi_1\,(1)\,.\,\psi_2\,(2) \quad , \quad E=E_1+E_2 \qquad (٦)$$

حيث ψ_1 تابع لإحداثيات الالكترون (1) و ψ_2 تابع لإحداثيات الالكترون (2). إذا عوضنا العلاقتين (٦) في المعادلة (٥) وقسمنا الناتج على الجداء $\psi_2\ \psi_1$ نحصل على مايلي.

(٧)

$$\frac{1}{\psi_1}\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right)\psi_1+\frac{1}{\psi_2}\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\right)\psi_2=E_1+E_2$$

إن الحدّ الأول في الطرف الأيسر من هذه المعادلة يتعلق فقط بإحداثيات الالكترون (1) بينما الحدّ الثاني يتعلق فقط بإحداثيات الالكترون 2 . وبما أن E_1 هي طاقة الالكترون (1) و E_2 طاقة الالكترون (2) ، نستنتج أن المعادلة (٧) هي مجموع معادلتين مستقلتين وهما:

$$\frac{1}{\psi_1}\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right)\psi_1=E_1 \qquad (٨-أ)$$

$$\frac{1}{\psi_2}\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\right)\psi_2=E_2 \qquad (٨-ب)$$

هكذا جُزئت المعادلة (٥) إلى معادلتين متماثلتين تماماً، الأولى تتعلق بإحداثيات الالكترون (1) والثانية بإحداثيات الالكترون (2). إن كل واحدة من هاتين المعادلتين هي في الواقع معادلة حركة الكترون حول النواة وهي نفس معادلة ذرة الهيدروجين، فالمعادلة الأولى تكتب على الشكل التالي:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right)\psi_1=E_1\,\psi_1 \qquad (٩)$$

وهي معادلة ذرة الهيدروجين، وحلولها الخاصة هي التوابع (المدارات) شبه الهيدروجينية $\psi_{n\ell m}(1)$ حيث يشير الرقم 1 هنا إلى إحداثيات الالكترون (1)، كما أن حلول المعادلة الثانية (٨- ب) هي أيضاً: $\psi_{n\ell m}(2)$ حيث يشير الرقم 2 إلى إحداثيات الالكترون (2). هكذا نرى أن الحلول التقريبية لذرة الهيليوم هي:

$$\psi(1,2)=\psi_{n_1\ell_1m_1}(1)\cdot\psi_{n_2\ell_2m_2}(2) \qquad (١٠)$$

يوجد في هذه التوابع ستة أعداد كوانتية، ثلاثة منها $(n_1\,\ell_1\,m_1)$ تخص الالكترون الأول، وثلاثة $(n_2\,\ell_2\,m_2)$ تخص الالكترون الثاني. أما طاقة ذرة الهيليوم التقريبية فهي مجموع طاقتي الالكترونين (العلاقة ٦)، أي:

$$E=E_1+E_2=-\frac{Z^2}{2n_1^2}-\frac{Z^2}{2n_2^2} \qquad (١١)$$

وذلك لأن طاقة الالكترون في ذرة شبه هيدروجينية، في جملة الواحدات الذرية، تساوي:

$$E = - \frac{Z^2}{2\,n^2}$$

(وذلك بفرض أن الكتلة المختزلة μ تساوي كتلة الالكترون. انظر في العلاقة ٩ من الفصل السادس).

نستنتج مما سبق أنه يمكن اعتبار المدارات في ذرة الهيليوم، بشكل تقريبي مدارات شبه هيدروجينية (حيث: $Z = 2$) وكنا قد درسنا خصائص وأشكال هذه المدارات عند دراسة ذرة الهيدروجين في الفصل السادس. إن حجوم المدارات في ذرة الهيليوم أصغر من حجوم المدارت المماثلة لها في ذرة الهيدروجين وذلك لأن Z هنا تساوي 2 بدلاً من 1 ، أما أشكال المدارات فهي نفسها كما في ذرة الهيدروجين.

دراسة حالة الاستقرار في ذرة الهيليوم:

إن حالة الاستقرار لذرة الهيليوم هي الحالة ذات الطاقة الدنيا والتي يكون فيها الالكترونان في المدار الأول المقابل إلى $n = 1, \ell = 0$ و $m = 0$ ، أي المدار 1 s . إن تابع الموجة للذرة في هذه الحالة هو، استناداً إلى (١٠):

$$\psi\,(1, 2) = \psi_{100}\,(1)\,\psi_{100}\,(2) = 1\,s\,(1).\,1\,s\,(2) \qquad (١٢)$$

تساوي طاقة ذرة الهيليوم في هذه الحالة، استناداً إلى العلاقة (١١):

$$E = 2\left(- \frac{4}{2}\right) = - 4\ a.\,u = - 108.84\ e\,V.$$

إن طاقة ذرة الهيليوم الحقيقية، المحسوبة استناداً إلى التجربة، تساوي 2.905 a. u. - أي مايعادل 79.0 e.V. - وهي تختلف عن القيمة المحسوبة. إن

سبب الاختلاف هو أن الطاقة المحسوبة استناداً إلى العلاقة (١١) لاتأخذ بعين الاعتبار التأثير المتبادل ين الالكترونين، وذلك لأننا كنا قد حذفنا الحدّ $1/r_{12}$ من معادلة شرودنغر. إن الطاقة الناتجة عن التدافع الكولومي بين الالكترونين هي طاقة موجبة وهذا يفسر لماذا كانت الطاقة المحسوبة أقل بالقيمة الجبرية، من الطاقة المقاسة بالتجربة.

لإيجاد حل لمعادلة شرودنغر لذرة الهيليوم أفضل من الحل السابق، نلجأ إلى الطريقة التي تدعى طريقة التحول (Variational method) وهي تستند إلى نظرية التحول.

سنشرح النظرية أولاً ثم نبين كيف نستخدمها في إيجاد حل أفضل لمسألة ذرة الهيليوم.

نظرية التحول (Varition theorem):

تنص هذه النظرية على مايلي: إن القيمة المتوسطة (أو المتوقعة) لطاقة جملة ما والمحسوبة باستخدام أي تابع موجة تقريبي (ولكن حسن التصرف) هي أكبر من الطاقة الحقيقية المقابلة لحالة الاستقرار الدنيا للجملة المدروسة.

يمكن البرهان على هذه النظرية كما يلي: لنفرض أن توابع الموجة الصحيحة للجملة هي $\psi_1, \psi_2 .. \psi_n$ ... . إن كل تابع منها هو حل لمعادلة شرودنغر ويحقق العلاقة:

$$H\,\psi_i = E_i\,\psi_i \qquad (١٣)$$

حيث H هو الهاملتوني الصحيح للجملة. تشكل مجموعة التوابع ψ_i قاعدة منظمة ومتعامدة (راجع نظرية النشر في الفصل الرابع)، ويمكن أن ننشر فيها أي تابع دوري حسن التصرف. ليكن الآن ψ تابعاً تقريبياً للجملة المدروسة.

يمكن نشر هذا التابع في قاعدة التوابع ψ_i ، على النحو التالي :

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \qquad (١٤)$$

حيث الأمثال c_i ثوابت تتعلق بالتابع ψ. نحسب الأن القيمة المتوسطة لطاقة الجملة باستخدام دستور القيمة المتوسطة والتابع التقريبيψ ، على أن نستخدم الهاملتوني الصحيح ، فنحصل على مايلي :

$$\overline{E} = \langle H \rangle = \frac{\int \sum (c_i \psi_i)^* H \sum c_j \psi_j \, dv}{\int \sum (c_i \psi_i)^* \sum c_j \psi_j \, dv} \qquad (١٥)$$

لنحسب أولاً البسط في هذا الكسر ثم نحسب المقام . أما البسط فيكتب على الشكل التالي :

$$A = \int \sum_i (c_i \psi_i)^* H \sum_j c_j \psi_j \, dv = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* H \psi_j \, dv$$

نستطيع الآن أن نستخدم العلاقة (١٣) ونبدل $H \psi_j$ بما يساويها ، أي $E_j \psi_j$، ونكتب :

$$A = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \int \psi_i^* \psi_j \, dv$$

بما أن التوابع ψ_i منظمة ومتعامدة فإن التكامل في العلاقة الأخيرة يكون معدوماً إذا كان $i \neq j$ ومساوياً للواحد إذا كان $i = j$ ، لذلك نستنتج أن البسط A

يساوي :

$$A = \sum_i c_i^* c_i E_i \qquad (١٦)$$

لنحسب الآن المقام في (١٥) ونرمز له بـ B :

$$B = \int \sum_i (c_i \psi_i)^* \sum_j c_j \psi_j \, d v = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j \, d v \qquad (١٧)$$
$$= \sum_i c_i^* c_i$$

بتعويض A و B في (١٥) نحصل على :

$$\overline{E} = < H > = \frac{\sum c_i^* c_i E_i}{\sum c_i^* c_i} \qquad (١٨)$$

لنفرض الآن أن تابع الموجة ψ_1 يمثل حالة الاستقرار الدنيا للجملة ، وأن E_1 هي طاقة الجملة في هذه الحالة . إن E_1 هي أصغر قيمة بين القيم $E_1, E_2, \ldots$ المقابلة لتوابع الموجة $\psi_1, \psi_2, \ldots$ ، إلخ . سنبين الآن أن القيمة المتوسطة للطاقة $\overline{E}$ والمحسوبة باستخدام التابع التقريبي ψ هي حتماً أكبر من E_1، وبالفعل لنحسب المقدار $\overline{E} - E_1$ ونبين أنه مقدار موجب (أي $\overline{E} > E_1$) . نستطيع استناداً إلى (١٨) أن نكتب :

$$\overline{E} - E_1 = \frac{\sum c_i^* c_i E_i}{\sum c_i^* c_i} - E_1 = \frac{\sum c_i^* c_i E_i - \sum c_i^* c_i E_1}{\sum c_i^* c_i}$$

أو:

$$\overline{E} - E_1 = \frac{\sum c_i^* c_i \left(E_i - E_1\right)}{\sum c_i^* c_i} \qquad (١٩)$$

بما أن E_1 هي أصغر قيمة للطاقة فإن المقدار $(E_i - E_1)$ لايمكن أن يكون سالباً. أضف إلى ذلك أن الجداءات c_i^*، c_i، هي مقادير موجبة أيضاً، نستنتج إذن أن جميع الحدود في بسط ومقام الكسر في العلاقة (١٩) هي حدود موجبة، وبالتالي فإن قيمة الكسر موجبة أيضاً، وهذا يعني أن: $\overline{E} - E_1 > 0$. إذن $\overline{E}$ أكبر من E_1 ، وبذلك يتم البرهان على النظرية.

ملاحظة هامة: عند حساب القيمة التقريبية للطاقة $\overline{E}$ ، نستخدم تابع موجة تقريبي مع الهاملتوني الصحيح للجملة. أما إذا استخدمنا مؤثراً هاملتونياً تقريبياً فلا تصح النظرية. نذكر كمثال على ذلك، أننا عندما أوجدنا حلولاً تقريبية لذرة الهيليوم، حذفنا الحد $1/r_{12}$ من الهاملتوني فأصبح الهاملتوني غير الهاملتوني الصحيح وبالتالي حصلنا على طاقة استقرار تقريبية لذرة الهيليوم أصغر بالقيمة الجبرية من الطاقة الصحيحة.

طريقة التحول:

سنبين فيما يلي كيف نستفيد من نظرية التحول في إيجاد تابع موجة لحالة استقرار الهيليوم الدنيا، أفضل من التابع 1 s (1). 1 s (2) الذي وجدناه سابقاً (العلاقة ١٢). نتبع لهذه الغاية الطريقة التالية، والتي تعرف باسم طريقة التحول: (Variational metrhod) ونقصد هنا بالتابع الأفضل، التابع الذي يعطي قيمة أفضل للطاقة. نفترض أن الشكل الرياضي المفتش عنه هو نفس شكل التابع

$1s(1).1s(2)$ المحسوب استناداً إلى التوابع شبه الهيدروجينية، أي أن:

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\pi}(Z^3)\, e^{-Zr_1} .\, e^{-Zr_2} \qquad (٢٠)$$

حيث استخدمنا الجدول (٤) من الفصل السادس، كما استخدمنا جملة الواحدات الذرية. إلا أننا هنا سنعتبر Z وسيطاً متحولاً وسنحسب قيمة الطاقة المتوسطة، $\overline{E}$، بتابعية Z . ثم نجعل قيمة Z تتغير بشكل نحصل معه على القيمة الدنيا لـ $\overline{E}$ وذلك لأن أفضل التوابع هو الذي يعطي أخفض قيمة لطاقة الاستقرار، أي اقرب قيمة للقيمة الحقيقية. سنجد أن قيمة Z الناتجة بهذه الطريقة تختلف عن (2). وسنعطي تفسيراً فيزيائياً لهذه النتيجة. لنحسب إذن الطاقة المتوسطة. نكتب الهاملتوني لذرة الهيليوم (العلاقة ٣) على الشكل التالي:

$$H = -\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \qquad (٢١)$$

لقد وضعنا هنا Z = 2 لأنه يجب أن نستخدم الهاملتوني الصحيح، وأن نعتبرZ وسيطاً فقط في التابع (٢٠).وضعنا أيضاً:

$$H_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} \quad , \quad H_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} \qquad (٢٢)$$

يتعلق H_1 بإحداثيات الالكترون (1)، بينما يتعلق H_2 بإحداثيات الالكترون (2). نستخدم دستور القيمة المتوسطة، مع ملاحظة أن التابع (٢٠) منظم، فنحصل على مايلي:

$$\overline{E} = <H> = <H_1> + <H_2> + <\frac{1}{r_{12}}> \qquad (٢٣)$$

هذا يعني أن القيمة المتوسطة للطاقة تساوي مجموع القيم المتوسطة لـ H_1 و H_2 و $1/r_{12}$. بما أن H_1 و H_2 لهما نفس الشكل (العلاقتان ٢٢) والتابع (٢١) متناظر بالنسبة لـ r_1 و r_2. نستنتج أن $<H_1> = <H_2>$ لهذا يكفي حساب إحدى هاتين القيمتين، لدينا:

$$<H_1> = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int \int e^{-Zr_1} \cdot e^{-Zr_2} H_1 e^{-Zr_1} \cdot e^{-Zr_2} d v_1 \, d v_2 \qquad (٢٤)$$

حيث:

$$d v_1 = r_1^2 \sin \theta_1 \, d r_1 \, d \theta_1 \, d \phi_1$$

$$d v_2 = r_2^2 \sin \theta_2 \, d r_2 \, d \theta_2 \, d \phi_2$$

وبما أن H_1 يتعلق فقط بإحداثيات الالكترون (1) فإن التكامل في (٢٤) يؤدي إلى:

$$<H_1> = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int e^{-2Zr_2} d v_2 \int e^{-Zr_1} H_1 e^{-Zr_1} d v_1 \qquad (٢٥)$$

إن التكامل الأول في العلاقة السابقة يؤدي إلى مايلي:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2^2 \, d r_2 \sin \theta_2 \, d\theta_2 \, d\phi_2 =$$

$$= 4\pi \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2^2 \, d r_2 = 4\pi \left(\frac{2}{(2Z)^3}\right) = \frac{\pi}{Z^3} \qquad (٢٦)$$

تصبح العلاقة (٢٥) إذن على الشكل التالي:

$$<H_1> = \frac{Z^3}{\pi}\int e^{-Zr_1} H_1 e^{-Zr_1}\, dv_1 \qquad (٢٧)$$

لإجراء التكامل الأخير، نعوض H_1 بما يساويها من (٢٢):

$$<H_1> = \frac{Z^3}{\pi}\int e^{-Zr_1}\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1}\right)e^{-Zr_1}\, dv_1$$

(٢٨)

$$<H_1> = \frac{Z^3}{\pi}\left[-\frac{1}{2}\int e^{-Zr_1}\nabla_1^2 e^{-Zr_1} dv_1 - 2\int \frac{e^{-2Zr_1}}{r_1} dv_1\right]$$

لإجراء التكامل الأول في العلاقة السابقة نعبّر عن مؤثر لابلاس بالإحداثيات القطبية (التمرين ١٠ من الفصل الخامس):

$$\nabla_1^2 = \frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right) + \frac{1}{r_1^2 \sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}\left(\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right) + \frac{1}{r_1^2\sin^2\theta_1}\frac{\partial^2}{\partial\phi_1^2} \qquad (٢٩)$$

إن مشتقات e^{-Zr_1} بالنسبة لكل من θ_1 و ϕ_1 هي معدومة، لهذا فإن تأثير ∇_1^2 على هذا التابع يساوي تأثير الحد الأول في (٢٩) عليه. إذن:

$$\int e^{-Zr_1}\nabla_1^2 e^{-Zr_1}\, dv_1 =$$

$$\int e^{-Zr_1}\left[\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\frac{\partial}{\partial r_1}\right)\right]e^{-Zr_1}dv_1$$

إذا أجرينا الاشتقاقات في العلاقة السابقة نحصل على مايلي:

$$\int e^{-Zr_1}\nabla_1^2 e^{-Zr_1}\, dv_1 =$$

$$\int e^{-Zr_1}\left[-\frac{2Z}{r_1}+Z^2\right]e^{-Zr_1}dv_1$$

نعوض عن dv_1 بما يساويها في الإحداثيات القطبية فنحصل على مايلي:

$$\int e^{-Zr_1}\nabla_1^2 e^{-Zr_1}\, dv_1 =$$

$$=\int\int\int e^{-2Zr_1}\left(-\frac{2Z}{r_1}+Z^2\right)r_1^2\, dr_1 \sin\theta_1 d\theta_1\, d\phi_1$$

$$=4\pi\int_0^\infty e^{-2Zr_1}\left(-2Zr_1+Z^2r_1^2\right)dr_1$$

$$=4\pi\left[-2Z\left(\frac{1}{2Z}\right)^2+Z^2\left(\frac{2}{8Z^3}\right)\right]$$

$$= - \frac{\pi}{Z} \qquad (٣٠)$$

أما التكامل الثاني في (٢٨) فيحسب كما يلي :

$$\int \int \int \frac{e^{-2Zr_1}}{r_1} r_1^2 \, dr_1 \, \sin\theta_1 d\theta_1 \, d\phi_1$$

$$= 4\pi \int_0^\infty e^{-2Zr_1} . r_1 \, dr_1 = \frac{4\pi}{(2Z)^2} \qquad (٣١)$$

نعوض (٣٠) و(٣١) في (٢٨) فنجد :

$$< H_1 > = \frac{Z^2}{2} - 2Z \qquad (٣٢)$$

بقي علينا أن نحسب القيمة المتوسطة $\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$ أي :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^2 \int \int e^{Zr_1} e^{-Zr_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-Zr_1} . e^{-Zr_2} \, dv_1 \, dv_2$$

إن إجراء هذا التكامل ليس سهلاً لذلك سنكتفي هنا بإعطاء قيمته النهائية وهي :

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{5}{8} Z \qquad (٣٣)$$

إذا عوضنا الآن (٣٣) و(٣٢) في (٢٣) نحصل على القيمة المتوسطة لطاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار بتابعية Z :

$$\overline{E} = < H > = 2 < H_1 > + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = Z^2 - \frac{27}{8} Z \qquad (٣٤)$$

إن أفضل قيمة للوسيط Z ، استناداً إلى نظرية التحول، هي التي تجعل قيمة $\overline{E}$ في حدّها الأدنى، لحساب هذه القيمة نعدم مشتق $\overline{E}$ بالنسبة لـ Z حيث نجد:

$$\frac{d\overline{E}}{dZ} = 2Z - \frac{27}{8} = 0$$

أي:

$$Z = \frac{27}{16} \tag{٣٥}$$

هذه القيمة أصغر من الشحنة على النواة 2 . تفسر هذه النتيجة كما يلي: إن وجود الكترونين حول النواة يجعل كل واحد منهما يحجب النواة عن الالكترون الآخر حجباً جزئياً مما يجعل شحنة النواة تبدو كأنها أصغر من قيمتها الحقيقية. تدعى هذه الظاهرة: ظاهرة الحجب (screening)، وتدعى Z المحسوبة: الشحنة الفعالة للنواة (effective nuclear charge).

نستنتج إذن أن أفضل تابع من الشكل (٢٠) هو الذي تكون فيه قيمةZ مساوية إلى (27 / 16) . إذا عوضناهذه القيمةفيالعلاقة (٣٤) نحصل على أفضل قيمة تقريبية لطاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار والمحسوبة باستخدام تابع له الشكل (٢٠):

$$\overline{E} = \left(\frac{27}{16}\right)^2 - \frac{27}{8} \times \frac{27}{16} = -2.84765 \text{ a. u} \tag{٣٦}$$

أو:

$$\overline{E} = -77.48 \text{ e. V}$$

نلاحظ هنا أن هذه القيمة هي أكبر من القيمة التجريبية المساوية إلى: 79.0- eV ، ولكن الخطأ في القمية المحسوبة هو حوالي (2%) من القيمة الصحيحة وهذه نتيجة جيدة.

مشكلة الترابط بين حركتي الالكترونين:

لقد وجدنا أن تابع الموجة ((٢) مع قيمة Z المعطاة بالعلاقة (٣٥) يعطيان قيمة تقريبية جيدة لطاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار، ولكن على الرغم من ذلك فإن تابع الموجة (٢٠) لايمثل التوزع الحقيقي للالكترونين حول النواة، وسبب ذلك هو مايلي:

يحمل كل الكترون شحنة عنصرية سالبة، والالكترونان يتدافعان بقوة كولومية تتناسب عكساً مع مربع المسافة بينهما. تزداد قيمة هذه القوة كلما صغرت المسافة بين الالكترونين، لهذا يحاول الالكترونان أن يبقيا بعيدين أحدهما عن الاخر، ولايمكن في أي حال من الأحوال أن يتواجدا في نفس النقطة وفي نفس اللحظة. يمكن أن نستنتج أن حركة كل من الالكترونين في الذرة ليست مستقلة تمام الاستقلال عن حركة الالكترون الآخر، بل هناك ترابط (correlation) بين حركتيهما. لكن تابع الموجة (٢٠) لايعكس هذه الحقيقة. يمكن أن نرى ذلك من توزع الاحتمالات المحسوب من التابع (٢٠). إن احتمال وجود الالكترون (1) في عنصر حجم dv_1 حول النقطة (r_1, θ_1, ϕ_1)مع وجود الالكترون (2) في نفس الوقت في عنصر الحجم dv_2 حول النقطة (r_2, θ_2, ϕ_2) يساوي:

$$\rho = \psi^2\ (1, 2)\ dv_1\ dv_2 =$$

$$= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 e^{-2Zr_1} . e^{-2Zr_2} r_1^2\ r_2^2\ d\,r_1\ d\,r_2 \times \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

إذا نظرنا في هذا المقدار نجد أن قيمته من أجل:

$(r_1 = r_2,\ \ \theta_1 = \theta_2,\ \phi_1 = \phi_2)$ لاتساوي الصفر، وهذا يعني أن احتمال وجود الالكترونين في نفس النقطة هو احتمال غير معدوم، خلافاً للواقع. إن

التابع (٢٠) يسمح للالكترونين بالاقتراب أحدهما من الآخر دون مانع، لهذا فإن طاقة التنافر الموجبة بين الالكترونين تجعل الطاقة الكليةالمحسوبة استناداً لهذا التابع أكبر من القيمة الحقيقية، لهذا السبب نجد أن القيمة المتوسطة $\overline{E}$ أكبر من القيمة الصحيحة للطاقة. يقال عن التابع (٢٠) أنه تابع غير مترابط (uncorrelated function). يُدعى الفرق بين الطاقة الصحيحة للذرة والطاقة التقريبية المحسوبة باستخدام تابع غير مترابط، طاقة الترابط (correlation energy)، ويجب عدم الخلط بين طاقة الترابط هذه وطاقة الارتباط في الجزيئات المتعلقة بالروابط الكيميائية بين الذرات. هناك تعريف أدق لطاقة الترابط من التعريف السابق، وسنعود إليه عند الحديث عن توابع الموجة التقريبية المحسوبة بطريقة: المجال ذو الانسجام الذاتي أو (self consistent field method).

إن طاقة الترابط في الذرات، لحسن الحظ ليست كبيرة ويمكن التغاضي عنها في كثير من التطبيقات.

السبين والتوابع السبينية:

لقد اقتصرت دراستنا لذرة الهيدروجين وذرة الهيليوم على دراسة حركات الالكترونات حول النواة، وقد اعتبرنا الالكترون بمثابة كتلة نقطية تحمل شحنة كهربائية عنصرية تتحرك حول النواة، ولكن هناك ظواهر فيزيائية كثيرة تدل على أنه يوجد للالكترون حركة حول مركز ثقله ينتج عنها عزم دوراني يدعى السبين (spin) يتصف السبين بصفات متميزة، وهي أنه في حالة وجود حقل خارجي يؤثر على الالكترون، فإن متجه السبين يأخذ فقط أحد وضعين، لاثالث لهما، بالنسبة للحقل الخارجي، لهذا نقول أن الالكترون يمكن أن يوجد فقط في إحدى حالتين كوانتيتين تتعلقان بالسبين، إحداهما توصف بتابع سبيني (spin function) نرمز له

بالرمزα ، والأخرى توصف بتابع سبيني آخر نرمز له بـ β . إن دراسة الظواهر الفيزيائية المتعلقة بالسبين (كانقسام حزمة من الالكترونات في حقل مغناطيسي إلى حزمتين . . .) تبين أن السبين والتابعين α و β يجب أن تتصف بالخصائص التالية التي نعتبرها بمثابة فرضيات :

يُعطى طول متجه السبين للالكترون بالعلاقة التالية :

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\,\hbar \qquad (٣٧)$$

يوجد للسبين مؤثر خطّي هرميتي ، يرمز له بالرمز S أيضاً (أو أحياناً بالرمز $\hat{S}$)
كما يوجد لمركبة السبين على متجه الحقل الخارجي (في حال وجوده) مؤثر يرمز له بـS_z. إننا نعتبر متجه الحقل الخارجي منطبقاً على المحور $\vec{oz}$.

يفترض أيضاً أن التابعين α وβ اللذين يصفا الحالتين المختلفتين للالكترون الناتجتين عن السبين ، هما تابعان خاصان لكل من S^2 وS_z ، حيث S^2 هو المؤثر المقابل لمربع السبين :

$$S^2\,\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 .\, \alpha \qquad (٣٨)$$

$$S^2\,\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 .\, \beta \qquad (٣٩)$$

$$S_z\,\alpha = \frac{1}{2}\,\hbar \,.\, \alpha \qquad (٤٠)$$

$$S_z\,\beta = -\frac{1}{2}\,\hbar \,.\, \beta \qquad (٤١)$$

هذه العلاقات تعني مايلي: أن مربع طول قيمة سبين الالكترون يساوي دائماً $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2$ سواء كان الالكترون في الحالة السبينية α أو β. إذا كا ن الالكترون في الحالة α وخضع إلى حقل خارجي فإن متجه السبين يتجه في نفس اتجاه هذا الحقل ويكون طول مركبة السبين على هذا الحقل مساوياً إلى $\frac{1}{2}\hbar$. أما إذا كان السبين في الحالة β فإنه يتجه بعكس جهة الحقل الخارجي، ويكون طول مركبته على هذا الحقل في هذه الحالة مساوياً إلى $-\frac{1}{2}\hbar$.

يتصف التابعان α و β إضافة لما سبق بأنهما منظمان ومتعامدان. إن سبب التعامد بينهما هو أن كليهما تابع خاص لـ S_z ولكن القيمة الخاصة المقابلة لـ α هي $+\frac{1}{2}\hbar$ بينما القيمة الخاصة المقابلةلـ β هي $-\frac{1}{2}\hbar$، ونحن نعلم أن التوابع الخاصة لمؤثر والتي تقابل قيماً خاصاً مختلفة هي متعامدة فيما بينها. نعبر رياضياً عن الخاصتين السابقتين بواسطة العلاقات التالية:

$$\int \alpha^* \alpha \, d s=\int \beta^* \beta \, d s=1 \quad (٤٢)$$

$$\int \alpha^* \beta \, d s=\int \beta^* \alpha \, d s=0 \quad (٤٣)$$

حيث تشير s إلى متحول مرتبط بتابعي السبين. يجب أن نلاحظ أن العلاقات السابقة هي علاقات رمزية تعبر عن الخصائص المفروضة للتابعين α وβ ، ولكن لها فوائد عملية. تتصف المؤثرات S و S^2 و S_z بأنها تتبادل مع المؤثر الهاملتوني، وسبب ذلك أن الهاملتوني يتعلق بالإحداثيات المكانية ولايوجد فيه متحول السبين s، بينما المؤثرات الثلاثة المذكورة لاتتعلق سوى بمتحول السبينs، وهي لاتتعلق بالإحداثيات المكانية للالكترون. ينتج عن الصفات التبادلية بين Sو S^2 و S_z من

جهة والهاملتوني H من جهة أخرى، أن توابع الموجة، حلول معادلة شرودنغر، هي توابع خاصة أيضاً لمؤثرات السبين المذكورة (راجع الفصل الثالث).

نلخص ماسبق بما يلي: أن طول متجه سبين الالكترون يساوي $\sqrt{s(s+1)}\,.\hbar$، حيث $s = \frac{1}{2}$، أما مركبته على المحور $\overrightarrow{oz}$ فتساوي $\hbar\,.\,m_s$ حيث m_s تساوي $\frac{1}{2}+$ (الحالة ألفا)، أو $\frac{1}{2}-$ (الحالة بيتا). هذا يعني أن العدد الكوانتي m_s يأخذ القيم المحصورة بين $s+$ و $s-$.

إذا كانت الذرة تحوي أكثر من الكترون واحد، فإن السبين الكلّي هو محصلة سبينات الالكترونات.

$$\vec{S} = \vec{S_1} + \vec{S_2} + .. \qquad (٤٤)$$

يساوي طول السبين الكلي أو المحصل: $\sqrt{S(S+1)}\,\hbar$، حيث S هنا عدد كوانتي تام أو نصفي. إن طول مركبة السبين المحصل على المحور $\overrightarrow{oz}$ تساوي $m_S.\,\hbar$، حيث m_S تأخذ القيم المحصورة بين $S+$ و $S-$:

$$m_S = -S, -S+1, ..., +S$$

بما أن مسقط السبين الكلي (المحصلة) على محور، $\overrightarrow{oz}$، يساوي إلى محصلة مساقط سبينات الالكترونات على نفس المحور، فإن المؤثر المقابل لمسقط السبين الكلي على $\overrightarrow{oz}$ يساوي مجموع المؤثرات المقابلة لمساقط السبينات على $\overrightarrow{oz}$:

$$S_z = S_{z1} + S_{z2} + .. \qquad (٤٥)$$

المدارات السبينية (spin orbitasls):

تتعلق خصائص السبين وخصائص الحالتين السبينيتين α و β بطبيعة

الالكترون وحركته الدورانية حول مركز ثقله، وهي خصائص موجودة في الالكترون سواء كان طليقاً في الفضاء أم كان داخل ذرة. فالالكترون يتميز إذن إما بكونه في الحالة α أو في الحالةβ. أضف إلى ذلك أنه إذا كان الالكترون داخل ذرة ما، فهو يوجد في مدار من المدارات، والمدار يتميز بالأعداد الكوانتية الثلاثة n وℓ و m وهو يُمثّل رياضياً بتابع $\psi_{n\ell m}$. ينتج عن ذلك أن الوصف الكامل للالكترون في الذرة يتضمن وصف المدار الذي يوجد فيه الالكترون ووصف الحالة السبينية التي يوجد عليها الالكترون وهو في مداره، يُعطى الوصف الكامل للالكترون في هذه الحالة بأحد التابعين التاليين:

$$\phi(1) = \psi_{n\ell m}(1).\ \alpha(1) \qquad (٤٦)$$

$$\phi(1) = \psi_{n\ell m}(1).\ \beta(1) \qquad (٤٧)$$

يمثل التابع (٤٦) الكتروناً في المدار $\psi_{n\ell m}$وفي الحالة α، بينما يمثل التابع (٤٧) الكتروناً في نفس المدار $\psi_{n\ell m}$ وفي الحالة β. إن الرقم (1) في $\psi_{n\ell m}(1)$ يشير إلى الإحداثيات المكانية (x, y, z) للالكترن (1)، وفي $\alpha(1)$ أو $\beta(1)$ يشير إلى إحداثية السبين (أي المتحول s) للالكترون (1). للتميز بين التابعين (٤٦) و(٤٧) واختصار الكتابة، جرت العادة أحياناً على استخدام الرمزين التاليين:

$$\phi(1) = \psi_{n\ell m}(1).\ \alpha(1) \qquad (٤٨)$$

$$\bar{\phi}(1) = \psi_{n\ell m}(1).\ \beta(1) \qquad (٤٩)$$

فالتابع $\phi(1)$ الذي لايعلوه خط، يقابل الحالة $\alpha(1)$، والتابع، $\bar{\phi}(1)$ الذي

يعلوه خط يقابل الحالة β (1) . يُدعى من كل من التابعين ϕ (1) و $\bar{\phi}$ (1) المدار السبيني .

فالمدار السبيني يتألف إذن من جداء تابعين أحدهما ، $\psi_{n\ell m}$ ، وهو مدار شبه هيدروجيني ، والآخر ، α أو β هو تابع سبيني . يقال أيضاً أن المدار السبيني يتألف من جزء مكاني ، أي جزء تابع للإحداثيات المكانية وجزء سبيني تابع للمتحول s . نرى أيضاً أن المدارات السبينية فئتان . فئة يقال عنها أنها من النوع ألفا (العلاقة ٤٨)، وفئة يقال عنها أنه من النوع بيتا (العلاقة ٤٩).

تتصف المدارات السبينية بأنها منظمة ومتعامدة فيما بينها ، وبالفعل لدينا :

$$\int\int \phi^2 (1)\, d v_1\, ds_1 = \int \psi^2_{n\ell m} (1)\, d v_1 \int \alpha^2 (1)\, ds_1 = 1 \qquad (٥٠)$$

$$\int\int \bar{\phi}^2 (1)\, d v_1\, ds_1 = \int \psi^2_{n\ell m} (1)\, d v_1 \int \beta^2 (1)\, ds_1 = 1 \qquad (٥١)$$

$$\int\int \phi(1)\, \bar{\phi} (1)\, d v_1\, ds_1 = \int \psi^2_{n\ell m} (1)\, d v_1 \int \alpha (1) \beta (1)\, ds_1 = 0 \qquad (٥٢)$$

حيث $d v_1$ هو عنصر حجم مكاني $d v_1 = d x_1\, d y_1\, d z_1$ أو $d v_1 = r_1^2\, d r_1 \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\phi_1$

إن التكامل الأخير يساوي الصفر بسبب تعامد التابعين α و β . ينشأ تعامد

المدارات السبينية في الحالة العامة إما عن تعامد التابعينαوβ وإما عن تعامد المدارات المكانية شبه الهيدروجينية($\psi_{n\ell m}$) فيما بينها. مثلاً، المداران $\psi_{n\ell m}(1)\ \alpha(1)$ و$\psi_{n'\ell'm'}(1)\ \alpha(1)$ متعامدان فيما بينها بسبب تعامد المدارين $\psi_{n\ell m}$ و$\psi_{n'\ell'm'}$.

إن المدارت السبينية هي توابع خاصة للهاملتوني لجملة تحوي الكتروناً واحداً مثل ذرة الهيدروجين وأيون He^+.

الجسيمات المتماثلة ومبدأ باولي:

أشرنا في السابق إلى الشروط التي يجب أن تتوفر في توابع الموجة وهي أن تابع الموجة يجب أن يكون مستمراً ومحدود القيمة ووحيد التعيين وأن يكون مربعه قابلاً للتكامل وله قيمة محدودة. نقول عن تابع الموجة الذي تتوفر فيه هذه الشروط أنه حسن التصرف.

إذا كانت الذرة (أو الجملة المدروسة) تحوي أكثر من الكترون، لايكفي أن يكون تابع الموجة حسن التصرف، بل لابد أيضاً من أن تتوفر فيه خصائص أخرى، سنحاول شرحها فيما يلي.

لنفرض أن ذرة تحوي الكترونين أحدهما موجود في المدار السبيني ϕ_1 والآخر في المدار ϕ_2، يمكننا أن نمثل حالة الذرة بالتابع التالي:

$$\psi = \phi_1\ (1)\ .\ \phi_2(2) \qquad (٥٣)$$

وهذا يعني أننا وضعنا الالكترون 1 في المدار الأول ϕ_1 والالكترون 2 في المدار الثاني ϕ_2. لكن الالكترونات متماثلة في جميع خصائصها ولايمكن التمييز بينها. أضف إلى ذلك أنه لايمكن تعقب حركاتها بسب اللاحتمية. وهذا يعني

مايلي: إذا استطعنا في لحظة ما على سبيل المثال أن نسمّي أحد الالكترونين في الذرة: الالكترون 1، ونسمّي الآخر الالكترون 2. ثم تركنا هذين الالكترونين يتابعان الحركة، ثم وجدنا بعد فترة من الزمن أن أحد الالكترونين موجود في نقطة ما M مثلاً والآخر في نقطة أخرى P، فإننا لانستطيع أن نعلم أي الالكترونين موجود في M وأيّهما في P. إن احتمال وجود الالكترون 1 في النقطة M مع وجود الالكترون 2 في P يساوي نفس احتمال وجود الالكترون 2 في M والالكترون 1 في P. يقاس احتمال توزع الالكترونات في الفضاء بمربع تابع الموجة، لهذا نستنتج أن قيمة مربع تابع الموجة لاتتغير إذا نقلنا أحد الالكترونين من مكانه إلى مكان الالكترون الثاني ووضعنا الالكترون الثاني في مكان الأول. إننا نحصل على نفس الحالة للجملة في الحالتين. نستنتج من هذا الكلام أن تابع موجة الجملة الحاوية على الكترونين يجب أن تتوفر فيه الخاصة التالية:

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \qquad (٥٤)$$

أي أن قيمة مربع التابع لاتتغير إذا وضعنا الالكترون 1 في موضع الالكترون 2 والالكترون 2 في موضع الالكترون 1.

يقال في الحالة العامة، عن الجسيمات المتماثلة أنها جسيمات متطابقة (identical) ويقال عن حالتي الجملة قبل وبعد تبديل موضعي جسيمين فيها أحدهما مع الآخر، أنهما لامتمايزتان (undistinguishable). إن الحالات اللامتمايزة للجملة لها نفس قيمة الاحتمال.

يؤدي الجذر التربيعي للمساواة (٥٤) إلى العلاقة التالية:

$$\psi(1, 2) = \pm\,\psi(2, 1) \qquad (٥٥)$$

لذلك يقال أن تابع الموجة يجب أن يكون إما تناظرياً أي لايغير إشارته عند تبديل موضعي جسيمين أحدهما بالآخر، وإما عكس تناظري أي يغير إشارته عند إجراء هذا التبديل. هكذا نصل إلى النتيجة الهامة التالية: إضافة إلى شروط حسن التصرف يجب أن يكون تابع الموجة إما تناظرياً أو عكس تناظري بالنسبة لتبديل موضعي جسيمين أحدهما مع الآخر.

هناك نوعان من الجسيمات العنصرية في الطبيعة. نوع يشمل جسيمات ذات سبين نصفي أي طول متجه السبين فيها يعطى بالعلاقة $\hbar\ .\ \sqrt{s\,(s+1)}$ حيث s عدد نصفي $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots\right)$ ونوع يشمل جسيمات ذات سبين تام، طول السبين فيها يعطى بنفس العلاقة السابقة ولكن s فيها عدد تام (1 ,2 ,3...) تدعى الجسيمات ذات السبين النصفي جسيمات فيرمي أو اختصاراً فرميونات (Fermions)، من هذه الجسيمات الالكترونات ونوى الكاربون -١٣ (c^{13}) أما الجسيمات ذات السبين التام فتدعى جسيمات بوز - اينشتاين، أو اختصاراً بوزونات (Bosons).

تدل الظواهر التجريبية المعروفة على أن تابع موجة مجموعة من الجسيمات ذات السبين النصفي (فرميونات) يجب أن يكون عكس تناظري بالنسبة لتبادل إحداثيات زوج من الجسيمات. بينما يجب أن يكون تابع موجة مجموعة من الجسيمات ذات السبين التام (بوزونات) تناظرياً بالنسبة لتبادل إحداثيات زوج من الجسيمات. هذه الصفات لتوابع الموجة مستوحاة من التجارب وتعرف باسم مبدأ باولي.

نرى إذن استناداً لما سبق، أن التابع (٥٣) لايصلح لتمثيل حالة الالكترونين في الذرة، لأن الالكترونات جسيمات ذات سبين نصفي $\left(s = \frac{1}{2}\right)$ ويجب أن

يكون تابع موجة جملة منها عكس تناظري بالنسبة لتبادل موضعي (إحداثيات) زوج من الالكترونات فيها. هذه الصفة لاتتوفر في التابع (٥٣)، وبالفعل لدينا:

$$\psi(1, 2) = \phi_1 (1) . \phi_2(2)$$

$$\psi(2, 1) = \phi_1 (2) . \phi_2(1)$$

وبما أنه لايمكن التمييز بين الالكترون (1) والالكترون (2) فإنه لافرق بين التابعين السابقين، كما أن أحدهما لاينتج عن الآخر بضربه بـ(١-)، وبالتالي فإن التابع (٥٣) ليس عكس تناظري وهوبذلك لاينسجم مع مبدأ باولي.

لمعرفة ماذا يحصل لتابع الموجة عند تبديل موضعي الكترونين أحدهما مع الآخر، أي تبديل إحداثيات كل منهما بإحداثيات الآخر، نرمز لعملية التبديل هذه بالرمز P_{12}. نعتبر P_{12} مؤثرا إذا أثر على تابع كانت النتيجة تبديل موضعي الالكترونين أي:

$$P_{12} \psi (1, 2) = \psi (2, 1)$$

يمكننا أن نستنتج بعض خصائص المؤثر P_{12} من خلال النظر فيما يلي:

إذا طبقنا المؤثر P_{12} على التابع $\psi (2, 1)$ الناتج نحصل على التابع الأول $\psi (1, 2)$. هذا يعني أننا إذا طبقنا P_{12} مرتين على تابع ما $\psi (1, 2)$ نحصل على نفس التابع. نعبر عن هذه الخاصة بالعلاقة التالية:

$$P_{12} \left(P_{12} \psi (1, 2)\right) = P_{12}^2 \psi (1, 2) = \psi (1, 2)$$

تدل العلاقة السابقة على أن أي تابع مثل $\psi (1, 2)$ هو تابع خاص للموثر P_{12}^2 وقيمته الخاصة تساوي 1 . لنفترض الآن إضافة لما سبق أن التابع $\psi (1,2)$ هو

تابع خاص للمؤثر P_{12} يقابل القيمة الخاصة a ، أي :

$$P_{12}\,\psi(1,2) = a\,\psi(1,2)$$

إذا ضربنا طرفي العلاقة السابقة بـ P_{12} نحصل على :

$$P_{12}^2\,\psi(1,2) = a\left(P_{12}\,\psi(1,2)\right) = a^2\,\psi(1,2)$$

بما أن القيمة الخاصة لـ P_{12}^2 هي دائماً 1 . نرى أن a^2 يجب أن تكون مساوية للواحد، أي $a^2 = 1$ أو $a = \pm 1$ هذا يعني أنه إذا كان التابع $\psi(1,2)$ تابعاً خاصاً للمؤثر P_{12} فإن قيمته الخاصة هي إما (+1) وإما (-1).

نستفيد من خصائص المؤثر P_{12} المذكورة في صوغ مبدأ باولي كما يلي :

١- يجب أن تكون توابع موجة مجموعة من الجسيمات اللاامتمايزة توابع خاصة للمؤثر P_{12} .

٢- إذا كانت الجسيمات فرميونات (كالالكترونات) يجب أن تكون القيمة الخاصة لـ P_{12} مساوية إلى (-1) دائماً وإذا كانت الجسيمات بوزونات يجب أن تكون القيمة الخاصة لـ P_{12} هي (+1).

إذا نظرنا مرة أخرى على سبيل المثال في التابع (٥٣) وأخضعناه لتأثير P_{12} نجد :

$$P_{12}\,\phi_1(1)\,\phi_2(2) = \phi_1(2)\,\phi_2(1) \neq \phi_1(1)\,\phi_2(2)$$

أي أن هذا التابع ليس تابعاً خاصاً لـ P_{12} وهو لذلك لايصلح لتمثيل حالة الالكترونين.

من الخصائص الهامة الأخر للمؤثر P_{12} الخاصة الأساسية التي تعبر عنها النظرية التالية :

نظرية : تشكل التوابع الخاصة للمؤثر P_{12} والتي تقابل القيمتين الخاصتين (+1) و(-1) قاعدة تامة . ويمكن نشر أي تابع في هذه القاعدة .

وبالفعل، ليكن f تابع ما . ليس من الضروري أن يكون f تابعاً خاصاً لـ P_{12} لكنه بالضرورة تابع خاص لـ P_{12}^2 لأن $P_{12}^2 f = f$ دائماً.

ننشيء الان تابعين على النحو التالي :

$$F_1 = +P_{12} f \qquad , \qquad F_2 = f - P_{12} f$$

إن F_1 و F_2 تابعان خاصان لـ P_{12} كما يتضح ذلك مما يلي :

$$P_{12}F_1 = P_{12} (f + P_{12} f) = P_{12} f + P_{12}^2 f = P_{12} f + f$$
$$= F_1$$

$$P_{12}F_2 = P_{12} (f - P_{12} f) = P_{12} f - P_{12}^2 f = P_{12} f - f$$
$$= - F_2$$

يشكل F_1 و F_2 قاعدة تامة يمكن أن ننشر فيها التابع f .

وبالفعل يمكننا أن نتأكد بسهولة أن f يساوي :

$$f = \frac{1}{2} (F_1 + F_2)$$

نذكر أخيراً أنه إذا لم تكن حلول معادلة شرودنغر لنظام ما توابع خاصة للموثر P_{12} يمكن دائماً أن ننشيء منها تراكيب خطية تكون توابع خاصة لـ P_{12} حيث يشير

الرقمان ١ و ٢ إلى زوج من الالكترونات.

سنجد أنه بالإمكان في أغلب الأحيان العثور بين حلول معادلة شرودنغر لنظام ما، على أزواج من التوابع، ψ_1 و ψ_2 مثلاً، تتصف بما يلي:

$$P_{12}\psi_1 = \psi_2 \quad , \quad P_{12}\psi_2 = \psi_1 \qquad (٥٦)$$

يمكن في هذه الحالة إنشاء تركيب خطية من ψ_1 و ψ_2 تكون توابع خاصة لـ P_{12}، وبالفعل إن التركيب الخطي التالي: $\psi = \psi_1 - \psi_2 = \psi_1 - P_{12}\psi_1$ هو تابع خاص لـ P_{12} وذلك لأن:

$$P_{12}\,\psi = P_{12}\left[\psi_1 - P_{12}\,\psi_1\right] = P_{12}\,\psi_1 - P_{12}^2\,\psi_1$$
$$= \psi_2 - \psi_1 = -\psi$$

واضح هنا أن ψ يحقق مبدأ باولي.

توابع موجة عكس تناظرية لذرة الهيليوم:

لنعد مرة ثانية إلى حالة الاستقرار في ذرة الهيليوم. يوجد الالكترونان في المدار الأول $1\,s = \psi_{100}$. نريد الآن أن نبين كيف نختار السبين لكل من هذين الالكترونين على أن يكون تابع الموجة الناتج في نهاية الأمر عكس تناظري، أي يكون تابعاً خاصاً للمؤثر P_{12} مع قيمة خاصة تساوي (1 -).

لنضع إذن:

$$\phi_1 = 1\,s\,.\,\alpha \quad , \quad \bar{\phi}_1 = 1\,s\,.\,\beta \qquad (٥٧)$$

هناك أربعة احتمالات ممكنة لتوزيع الالكترونين ١ و ٢ على هذين المدارين تؤدي إلى التوابع الأربعة التالية:

$$\psi_1 (1, 2) = \phi_1 (1) \phi_1 (2)$$

$$\psi_2 (1, 2) = \phi_1 (1) \bar{\phi}_1 (2)$$

(٥٨)

$$\psi_3 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (1) \phi_1 (2)$$

$$\psi_4 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (1) \bar{\phi}_1 (2)$$

إذا جعلنا المؤثر P_{12} يؤثر على كل منها نجد ما يلي :

$$P_{12} \psi_1 = \psi_1$$

$$P_{12} \psi_2 = \psi_3$$

(٥٩)

$$P_{12} \psi_3 = \psi_2$$

$$P_{12} \psi_4 = \psi_4$$

يتضح من ذلك أن التابعين ψ_1 و ψ_4 ليسا عكس تناظريين فهما لا يصلحان لتمثيل حالة الاستقرار لذرة الهيليوم. وإذا أنشأنا منهما تراكيب خطية مثل $\psi_1 - P_{12} \psi_1$ تكون هذه التراكيب مساوية للصفر. هذا يعني أنه لايمكن للالكترونين أن يكون لهما نفس الحالة السبينية في حالة استقرار ذرة He.

يبقى لدينا التابعان ψ_2 و ψ_3 اللذان لهما الصفة الممثلة بالعلاقة (٥٦) لذلك ننشىء منهما تابعاً عكس تناظري وهو :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_2 - \psi_1\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\,\overline{\phi}_1(2) - \overline{\phi}_1(1)\,\phi_1(2)\right] \qquad (٦٠)$$

لقد وضعنا الأمثال $1/\sqrt{2}$ هنا ليكون التابع الناتج ψ منظماً.

يمثل التابع (٦٠) حالة الكترونين في المدار المكاني 1s ولهما سبينان متعاكسان، أي أحدهما في الحالة α والآخر في الحالة β، وهذا هو التوزيع الوحيد للسبينات على الالكترونين في حالة الاستقرار لذرة الهيليوم. إننا نصل إلى نفس النتيجة في الواقع في كل مرة يكون فيها الكترونان موجودين في مدارين لهما نفس الجزء المكاني. يعبّر عن هذه النتيجة الهامة بالقول بأنه لايمكن أن يوجد في المدار المكاني الواحد أكثر من الكترونين أحدهما له سبين ألفا والآخر له سبين بيتا. تعرف هذه النتيجة أيضاً باسم مبدأ باولي.

يمكن كتابة التابع (٦٠) أيضاً على شكل معيّن (أو محدد determinant).

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \overline{\phi}_1(1) & \overline{\phi}_1(2) \end{vmatrix} \qquad (٦١)$$

إن عملية تبديل موضعي الالكترونين أحدهما بالآخر تكافىء تبديل موضعي العمودين في المعيّن السابق. من المعلوم أن تبديل موضعي عمودين (أو سطرين) أحدهما مع الآخر لايغير من قيمة المعين ولكن يغير إشارته، فالمعين هو تابع خاص

للمؤثر P_{12} يقابل القيمة الخاصة (1-). يدعى المعين (٦١) معيّن سلاتر (slater determinant).

توابع الموجة في حالات تهيج ذرة الهيليوم:

وجدنا أن الحلول التقريبية لمعادلة شرودنغر لذرة الهيليوم تعطى بالتوابع (١٠) المذكورة سابقاً، على أن نختار قيمة Z فيها حيث تكن طاقة الذرة في حدّها الأدنى (نظرية التحول). نسمي الوسيط Z هنا الشحنة الفعالة للنواة (effective nuclear charge). إن الشحنة الفعالة للنواة أقل من الشحنة الحقيقية. تختلف قيمة الشحنة الفعالة باختلاف حالة الذرة. لقد وجدنا أن حالة استقرار ذرة الهيليوم هي الحالة التي يكون فيها:

$$\psi_{n_1 \ell_1 m_1} = \psi_{n_2 \ell_2 m_2} = 1s$$

أي هي الحالة التي يكون فيها الالكترونان في نفس المدار المكاني 1 s.

إن الحلول الأخرى التي يكون فيها المدار $\psi_{n_1 \ell_1 m_1}$ مختلفاً عن المدار $\psi_{n_2 \ell_2 m_2}$ تقابل حالات التهيج في ذرة الهيليوم. لننظر الآن في الحالة التي يكون فيها:

$$\psi_{n_1 \ell_1 m_1} = 1\,s \qquad , \qquad \psi_{n_2 \ell_2 m_2} = 2s$$

وهي الحالة التي يكون فيها أحد الالكترونين في المدار المكاني 1 s والآخر في المدار 2 s. إن المدارات السبينية التي تقابل هذين المدارين هي:

$$\phi_1 = 1s.\,\alpha \quad , \ \bar{\phi}_1 = 1.s.\ \beta \quad ,$$

$$\phi_2 = 2\,s\,.\,\alpha \quad , \quad \bar{\phi}_2 = 2.s.\ \beta$$

هناك ثمان طرق لتوزيع الالكترونين على هذه المدارات ينشأ عنها التوابع التالية :

$$\psi_1 (1, 2) = \phi_1 (1) \phi_2 (2)$$

$$\psi_2 (1, 2) = \phi_1 (1) \bar{\phi}_2 (2)$$

$$\psi_3 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (1) \phi_2 (2)$$

$$\psi_4 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (1) \bar{\phi}_2 (2)$$

$$\psi_5 (1, 2) = \phi_1 (2) \phi_2 (1) \qquad (٦٢)$$

$$\psi_6 (1, 2) = \phi_1 (2) \bar{\phi}_2 (1)$$

$$\psi_7 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (2) \phi_2 (1)$$

$$\psi_8 (1, 2) = \bar{\phi}_1 (2) \bar{\phi}_2 (1)$$

تتصف هذه التوابع بما يلي :

$$P_{12}\, \psi_1 = \psi_5 \quad , \quad P_{12}\, \psi_2 = \psi_6$$

$$P_{12}\, \psi_3 = \psi_7 \quad , \quad P_{12}\, \psi_4 = \psi_8$$

إن أزواج التوابع التالية (ψ_5 , ψ_1) و(ψ_6 , ψ_2) و(ψ_7 , ψ_3) و (ψ_8 , ψ_4) تتوفر فيها الصفة الممثلة بالعلاقة (٥٦) لذلك يمكن أن ننشىء من كل زوج منها تابعاً يحقق مبدأ باولي، فنحصل على التوابع التالية:

$$\begin{aligned}
D_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1 - \psi_5\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\,\phi_2(2) - \phi_1(2)\,\phi_2(1)\right] \\
D_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_2 - \psi_6\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(1)\,\overline{\phi_2}(2) - \phi_1(2)\,\overline{\phi}_2(1)\right] \\
D_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_3 - \psi_7\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\overline{\phi}_1(1)\,\phi_2(2) - \overline{\phi}_1(2)\,\phi_2(1)\right] \\
D_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_4 - \psi_8\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\overline{\phi}_1(1)\,\overline{\phi_2}(2) - \overline{\phi}_1(2)\,\overline{\phi}_2(1)\right]
\end{aligned} \qquad (٦٣)$$

نستنتج إذن أن هناك أربعة توابع موجة عكس تناظرية، يمكن الحصول عليها بدءاً من المدارين المكانيين 1s و2s. بمعنى آخر، إن انتقال أحد الالكترونين الموجودين في حالة الاستقرار إلى المدار 2s يؤدي إلى أربعة حالات كوانتية ممكنة، تمثلها التوابع D_4, D_3, D_2, D_1.

نريد الآن أن نرى كيف نحسب طول متجه السبين الكلي لذرة الهيليوم. إن متجه السبين الكلي هو محصلة متجهي سبيني الالكترونين. تختلف هذه المحصلة باختلاف حالة الذرة الكوانتية.

لقد بينا سابقاً أن المؤثر المقابل لمسقط السبين الكلي على المحور $\overrightarrow{oz}$ يساوي مجموع المؤثرات المقابلة لمركبات السبينات على $\overrightarrow{oz}$ (العلاقة ٤٥). نستفيد من هذه العلاقة في معرفة مسقط السبين الكلي على $\overrightarrow{oz}$، ثم نستنتج طول متجه

السبين الكلي وذلك بالطريقة التالية . يكفي في الواقع أن نعلم أن المدارات السبينية هي توابع خاصة لمؤثر مركبة سبين الالكترون على $\overrightarrow{oz}$ وبالفعل لنجعل المؤثر S_z يؤثر على مدار سبيني من النوع ألفا أو من النوع بيتا ، فنجد :

$$S_z(1)\,\phi(1) = S_z(1)\,\psi_{n\ell m}(1)\,\alpha(1)$$

$$= \psi_{n\ell m}(1).\, S_z(1)\,\alpha(1) = \frac{1}{2}\hbar\,\psi_{n\ell m}(1)\,\alpha(1)$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\,\phi(1) \qquad (٦٤)$$

وكذلك :

$$S_z(1)\,\overline{\phi}(1) = S_z(1)\,\psi_{n\ell m}(1)\,\beta(1)$$

$$= \psi_{n\ell m}(1).\, S_z(1)\,\beta(1) = -\frac{1}{2}\hbar\,\psi_{n\ell m}(1)\,\beta(1)$$

$$= -\frac{1}{2}\hbar\,\overline{\phi}(1) \qquad (٦٥)$$

استخدمنا هنا العلاقتين (٤٠) و(٤١) علما بأن المؤثر S_z يؤثر على α أو β وهو لايؤثر على $\psi_{n\ell m}$. إن المؤثر المقابل لمركبة السبين الكلي على المحور $\overrightarrow{oz}$ يعطى بالعلاقة (٤٥) أي في حالة ذرة الهيليوم :

$$S_z = S_z(1) + S_z(2) \qquad (٦٦)$$

يشير الرقمان (1) و(2) إلى الالكترونين الأول والثاني :

لنبدأ في حالة الاستقرار الممثلة بالتابع (٦٠) ولنجعل S_z يؤثر على هذا التابع، فنجد:

$$S_z\,\psi = \big(S_z(1) + S_z(2)\big)\,\psi$$
$$= S_z(1)\,\psi + S_z(2)\,\psi$$

نعوض عن ψ بما يساويها من (٦٠): $(\phi_1=\phi \;،\; \bar{\phi}_1 = \bar{\phi})$

$$S_z\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\,S_z(1)\Big(\phi(1)\,\bar{\phi}(2) - \bar{\phi}(1) - \phi(2)\Big)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\,S_z(2)\Big(\phi(1)\,\bar{\phi}(2) - \bar{\phi}(1)\,\phi(2)\Big)$$

إذا استخدمنا الآن الخاصتين (٦٤) و(٦٥) نصل إلى مايلي:

$$S_z\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{2}\hbar\;\phi(1)\,\bar{\phi}(2) + \frac{1}{2}\hbar\,\bar{\phi}(1)\,\phi(2)\right)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}\hbar\;\bar{\phi}(1)\,\phi(2) - \frac{1}{2}\hbar\,\phi(1)\,\bar{\phi}(2)\right)$$

أو:

$$S_z\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{2}\hbar - \frac{1}{2}\hbar\right)\Big(\phi(1)\,\bar{\phi}(2) + \bar{\phi}(1)\,\phi(2)\Big)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(0)\,\psi \qquad (٦٧)$$

مما يدل على أن القيمة الخاصة لـ S_z تساوي الصفر. أضف إلى ذلك أنه يمكن بيان أن ψ هو أيضاً تابع خاص للمؤثر المقابل لمربع السبين الكلي S^2 وأن القيمة

الخاصة له معدومة. وبالفعل إن طول متجه السبين المحصل يساوي $\sqrt{S(S+1)}\,.\,h$ وطول مركبته على $\overrightarrow{oz}$ يساوي $m_S\hbar$ حيث $m_S = -s, -s+1, ..., +s$، ولما كانت $m_S = 0$ هذا يعني أن $S = 0$ وبالتالي فإن طول السبين المحصل يساوي الصفر. نستنتج مما سبق أن حالة استقرار ذرة الهيليوم تحوي الكترونين لهما سبينان متعاكسان ومحصلتهما معدومة. تدعى الحالة الكوانتية الوحيدة (أي الممثلة بتابع موجة وحيد) والتي يكون فيها السبين الكلي معدوماً: الحالة الأحادية (singlet state). إن حالة الاستقرار في ذرة الهيليوم هي إذن حالة أحادية.

لننظر الآن في الحالات الكوانتية الأربع الناتجة عن انتقال أحد الالكترونين في ذرة الهيليوم من المدار المكاني $1s$ إلى المدار $2s$ والممثلة بالتوابع (٦٣).

لقد ذكرنا أن التوابع D_4, D_3, D_2, D_1 هي عكس تناظرية، وهي أيضاً توابع خاصة للمؤثر S_z. لكن بعضها ليس تابعاً خاصاً للمؤثر S^2 (مربع السبين الكلي). يمكن إيجاد تراكيب خطّية من هذه التوابع بحيث تكون عكس تناظرية وهي توابع خاصة للمؤثرين S_z و S^2. التوابع التي نصل إليها هي التالية:

$$\psi_1\,(1,2) = D_1\,(1,2)$$

$$\psi_2\,(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 + D_3) \qquad (٦٨)$$

$$\psi_3\,(1,2) = D_4$$

$$\psi_4\,(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 - D_3)$$

إذا استخدمنا العلاقات (٦٣) نستطيع أن نكتب التوابع السابقة على شكل معينات على النحو التالي:

$$\psi_1 (1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1 (1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 (1, 2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1 (1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1 (1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \phi_2 (1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_3 (1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1 (1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \qquad (٦٩)$$

$$\psi_4 (1, 2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1 (1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1 (1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \phi_2 (1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

إذا حسبنا طاقة كل حالة من الحالات السابقة باستخدام دستور القيمة المتوسطة نجد أن الحالات ψ_3, ψ_2, ψ_1 لها نفس المستوى من الطاقة. وجميعها تقابل الطول: $\sqrt{1\ (1 + 1)}\ \hbar = \sqrt{2}\hbar$ لمتجه السبين الكلي. تدعى هذه الحالات مع بعضها الحالة الثلاثية (Triplet state) وذلك لأن لها نفس الطاقة ونفس السبين الكلي. تصبح طاقات الحالات السابقة متميزة عن بعضها البعض في وجود حقل

خارجي، وذلك لأن السبين يأخذ ثلاثة اتجاهات مختلفة بالنسبة لمتجه الحقل الخارجي مما يؤدي إلى انقسام مستوى الطاقة إلى ثلاث مستويات. إن مركبات متجه السبين الكلي على متجه الحقل لخارجي هي $\hbar$ + و 0 و$\hbar$ - وهي تقابل الحالات Ψ_1 و Ψ_2 و Ψ_3 على الترتيب. إن الطاقة المقابلة للحالة Ψ_4 أكبر بقليل من طاقة الحالة الثلاثية، ومتجه السبين الكلي فيها يساوي الصفر. تُدعى الحالة Ψ_4 حالة أحادية وطاقتها لاتتغير بوجود حقل خارجي.

هكذا نرى أن انتقال الكترون في ذرة الهيليوم من المدار 1s إلى المدار 2s يؤدي إلى نشوء حالة ثلاثية Triplet state وحالة أحادية singlet state، بحيث يكون مستوى طاقة الحالة الثلاثية أقل بشيء قليل من مستوى طاقة الحالة الأحادية.

تعميم: إن كل ذرة تحوي الكترونين فرديين، أي يشغل كل منهما مداراً بمفرده تكون في إحدى حالتين: حالة ثلاثية (تنشطر إلى ثلاث حالات متميزة بوجود حقل خارجي) وحالة أحادية تبقى على ماهي عليه في حالة وجود حقل خارجي.

اصطلاحات ورموز:

لقد أدخلنا في هذا الفصل مفاهيم متعددة وهامة مثل مفهوم السبين والحالة السبينية ومفهوم المدار المكاني والمدار السبيني، والحالة الأحادية والحالة الثلاثية. لقد بينا أن حالة الاستقرار في ذرة الهيليوم يكون فيها الالكترونان في نفس المدار المكاني (1 s) وهي حالة أحادية. لكن انتقال الكترون من المدار 1 s إلى المدار 2 s يؤدي إلى نشوء حالة ثلاثية وحالة أحادية. لقد جرت العادة على سمية توزع الالكترونات على المدارات المكانية: التشكل الالكتروني أو electron configuration. يُبيِن التشكل الالكتروني كيف تتوزع الالكترونات على المدارات المكانية. مثلاً، عندما يكون أحد الالكترونين في ذرة الهيليوم في المدار 1 s

والالكترون الآخر في المدار 2 s (بغض النظر عن الحالة السبينية)، نقول إن التشكل الالكتروني (أو اختصاراً: التشكل) هو: 1 s' 2 s'.

ينشأ عن تشكل الكتروني ما للذرة عدد من الحلات الكوانتية وذلك حسب التوزعات المحتملة للسبينات وحسب أنواع لمدارات المكانية التي تشغلها الالكترونات في التشكل. فالتشكل $1\,s^2$ مثلاً (وضع الاستقرار) تنشأ عنه حالة كوانتية واحدة هي الحالة الأحادية، بينما التشكل 1 s' 2 s' تنشأ عنه أربع حالات كوانتية، ثلاث منها لها نفس الطاقة وتدُعى الحالة الثلاثية، وواحدة لها طاقة مختلفة هي الحالة الأحادية. يُدعى مستوى الطاقة الذي يقابل مجموعة حالات كوانتية: الحدّ (term). هكذا نرى أن التشكل 1 s' 2 s' في ذرة الهيليوم يؤدي إلى نشوء حدّين (مستويي طاقة) أحدهما يقابل الحالة الثلاثية (triplet state) والآخر يقابل الحالة الأحادية (singlet state).

نقول أيضاً عن الحدّ (و مستوى الطاقة) الذي يقابل أكثر من حالة كوانتية أنه حدّ متعدد (degenerate). إن مقدار تعدّد الحدّ يساوي عدد الحالات الكوانتية التي لها نفس الطاقة المقابلة للحدّ، مثلاً، إن الحالة الثلاثية تقابل حداً تعدده ثلاثة، والحالة الأحادية تقابل حداً تعدده يساوي واحد. يتعلق تعدّد الحدّ بالعزوم الزاوية وبسبينات الالكترونات في التشكل الالكتروني. وسنبين في الفصل القادم كيف يمكن حساب تعدّد كل حدّ وكيف يمكن معرفة عدد الحدود (مستويات الطاقة) التي تنتج عن تشكل الكتروني معين.

أسئلة وتمارين على الفصل السابع:

١- اكتب الهاملتوني لذرة الهيليوم. هل يمكن حل معادلة شرودنغر لذرة الهيليوم بطريقة فصل المتحولات؟.

٢- ماهي جملة الواحدات الذرية وماهي أهم الواحدات فيها. اكتب معادلة الموجة لذرة الهيليوم في هذه الجملة؟.

٣- أوجد حلولاً خاصة تقريبية لذرة الهيليوم (بحذف الحد $1/r_{12}$ من معادلة الموجة).

٤- ماهي نظرية التحول. بيّن كيف يمكن البرهان على هذه النظرية؟.

٥- بيّن كيف يمكن الاستفادة من نظرية التحول في تحسين تابع الموجة التقريبي لحالة الاستقرار في ذرة الهيليوم.

٦- ماذا تعني عبارة: تابع غير مترابط، وماهو تعريف طاقة الترابط؟.

٧- ماهو السبين لالكترون، وماهي الحالات الكوانتية للالكترون الناتجة عن وجود السبين. ماهو الفرق بين هذه الحالات. اذكر الخصائص الرئيسية لمؤثر السبين ومركبته على المحور $\vec{oz}$؟.

٨- ماهي المدارات السبينية وماهي خصائصها الأساسية؟.

٩- اذكر مبدأ باولي الخاص بتابع موجة جسيمات متماثلة.

١٠- ماهي الشروط التي يجب أن يتصف بها تابع موجة جملة من الجسيمات في الحالة العامة.

١١- اكتب تابع الموجة التقريبي عكس التناظري الذي يمثل حالة الاستقرار في ذرة

الهيليوم. اكتب هذا التابع بشكل معين (determiant).

١٢- اكتب توابع الموجة التي تمثل الحالة الثلاثية triplet والحالة الأحادية الناتجة عن انتقال الكترون من المدار 1 s إلى المدار s 2 في ذرة الهيليوم. يقال إن حالة التهيج الأولى لذرة الهيليوم هي إما حالة ثلاثية وإما حالة أحادية! ماهو معنى هذا الكلام.

تمارين:

١- بيّن أيّ التابعين التاليين هو عكس تناظري وأيهما تناظري بالنسبة لتبادل إحداثيات الالكترونين أحدهما مع الآخر.

$$\psi_1 = 2\,s\,(1)\,\alpha\,(1)\,.1s\,(2)\,\beta\,(2) + 2s\,(2)\,\alpha\,(2).\,1s\,(1)\,\beta\,(1)$$

$$\psi_2 = 2\,s\,(1)\,\alpha\,(1).\,1s\,(2)\,\beta\,(2) - 2\,s\,(2)\,\alpha\,(2).\,1s\,(1)\,\beta\,(1)$$

٢- ماهي طاقة الأيون He^+ (ذرة هيليوم فقدت الكتروناً). أحسب طاقة تأين (ionization potential) ذرة الهيليوم، أي الفرق بين طاقة ذرة الهيليوم وطاقة الأيون He^+.

٣- إذا رمزنا لعملية تبادل إحداثيات الكترونين أحدهما مع الآخر بالمؤثر P (1, 2). بيّن أن التابعين ψ_1 و ψ_2 في التمرين (١) السابق هما تابعان خاصان لـ P (1, 2). ماهي القيمة الخاصة المقابلة لهما.

٤- بيّن أن التابع ψ_1 (1, 2) في مجموعة التوابع (٦٩) والذي هو أحد توابع الحالة الثلاثية triplet state لذرة الهيليوم المتهيجة، هو تابع منظم.

٥- اكتب صيغة التشكل الالكتروني في ذرة الهيدروجين (في وضع الاستقرار). ماهو عدد الحالات الكوانتية التي يمكن أن تنشأ عن هذا التشكل.

الفصل الثامن

الذرات متعددة الالكترونات

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- أن يتعلم الطالب نموذج الالكترونات المستقلة في دراسة بنية الذرات وأن يعلم أن المدارات شبه الهيدروجينية هي تقريب وليست حلاً تاماً لمعادلة شرودنغر للذرات، ولكنه تقريب جيد، لاسيما إذا أُعتبرت شحنة النواة وسيطاً تتحدد قيمته استناداً إلى نظرية التحول.

٢- أن يتعلم نظرية التحول وطريقة التحول Variational method في إيجاد حلول تقريبية محسنة لمعادلة شرودنغر.

٣- أن يعرف أن تابع موجة مجموعة من الجسيمات ذات السبين النصفي يجب أن يكون عكس تناظري (antisymmetric) (مبدأ باولي) وكيف يمكن أن تبنى التوابع عكس التناظرية بواسطة معينات سلاتر (Slater determinants).

٤- أن يتعلم مفاهيم :الحدّ (term) والحالة (state) والتعدد (multiplicity). وأن يصبح في مقدرته إيجاد الحدود التي تنشأ عن تشكل الكتروني (electron configuration) معين.

٥- يجب أن يصبح باستطاعة الطالب في نهاية هذا الفصل أن يحسب خصائص الذرات بدءاً من الهيدروجين وحتى عنصر النيون في الجدول الدوري للعناصر، ولاسيما طاقة التشرد (ionization energy) والألفة الالكترونية (electron affinity) والكهرسلبية (electronegativity) ومستويات الطاقة تمهيداً لدراسة الطيوف.

تُجرى الحسابات باستخدام مدارات سلاتر Slater orbitais.

يجب أن يبدأ الطالب في نهاية هذا الفصل بجني ثمار جهوده في دراسة كيمياء الكم وذلك في البدء بإجراء الحسابات الكوانتية المتعلقة بخصائص الذرات.

نموذج الالكترونات المستقلة في الذرات:

سندرس فيما يلي بنية الذرات متعددة الالكترونات استناداً إلى نموذج تقريبي يُدعى نموذج الالكترونات المستقلة، حيث نفترض فيه أن حل معادلة شرودنغر للذرة هو على شكل جداء توابع تمثل مدارات ذرية شبه هيدروجينية.

سنفترض فيما يلي أن النواة في الذرة ساكنة بينما تتحرك الالكترونات حولها. إن الهاملتوني للذرة هو:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_i^2 - \sum_{i}\frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}\sum\frac{1}{r_{ij}} \qquad (١)$$

حيث ترمز i إلى الالكترون و r_i بعد الالكترون عن النواة أثناء الحركة و r_{ij} المسافة بين الالكترون ذي الرقم i والالكترون ذي الرقم j. إن الحدّ الأول في العلاقة (١) هو المؤثر المقابل لمجموع الطاقات الحركية للالكترونات والحدّ الثاني يمثل الطاقة الكولومية الناتجة عن جذب النواة للالكترونات، بينما الحدّ الثالث والأخير يمثل الطاقة الكولومية (الموجبة) الناتجة عن التدافع بين الالكترونات.

يتحدد موضع الالكترون أثناء حركته بثلاثة متحولات، فإذا كان عدد الالكترونات N فإن تحديد مواضعها يتطلب 3 N متحولاً. هذا يعني أن معادلة شرودنغر للذرة، $H\psi = E\psi$، هي معادلة تفاضلية فيها 3 N متحول. لايمكن

حل هذه المعادلة بطريقة فصل المتحولات بعضها عن بعض وذلك بسبب وجود الحدّ المتعلق بتدافع الالكترونات في الهاملتوني (١). لإيجاد حل تقريبي لمعادلة شرودنغر هنا نلجأ إلى تقريب مماثل للتقريب الذي استخدمناه في ذرة الهليوم، أي نفترض أن الحلول الخاصة للمعادلة هي جداءات توابع لالكترون واحد (مدارات).

$$\psi(1, 2, .., N) = \psi_1(1).\ \psi_2(2) \dots \psi_N(N) = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(i) \qquad (٢)$$

حيث تشير الأرقام من 1 إلى N إلى الالكترونات. التوابع $\psi_i(i)$ هي مدارات ذرية مكانية (مدارات شبه هيدروجينية)، كل واحد منها يتحدد بثلاثة أعداد كوانتية n وℓ و m . يمكن تحسين التوابع (٢) استناداً إلى نظرية التحول، حيث نجعل كلZ تظهر في عبارات التوابع $\psi_i(i)$ وسيطاً ونُحدّد قيم الوسطاء بحيث تكون طاقة الذرة في حالة الاستقرار في الحدّ الأدنى. تُحدد قيم الوسطاء Z في الواقع استناداً إلى مقارنة قيم الطاقة المحسوبة مع قيم الطاقة الملاحظة من التجربة، خاصة طيوف الذرات. هناك قواعد لحساب قيمZ في مختلف المدارات الذرية، سنعود إلى الكلام عنها فيما بعد.

عندما ندرس بنية الذرة وحالاتها الكوانتية المختلفة نتبع الخطوات التالية:

أ - نبدأ أولاً بتحديد تشكل الذرة (configuration) أي توزع الالكترونات على المدارات الذرية فيها.

نأخذ بعين الاعتبار هنا مبدأ باولي ومايتتج عنه وهو أن كل مدار لايتسع لأكثر من الكترونين. تملأ المدارات بالتسلسل حسب طاقاتها. إن تسلسل المدارات حسب الطاقة في معظم الذرات في الطبيعة هو التسلسل التالي:

$$1s < 2s < 2P < 3s < 3P < 4s \lesssim 3d < 4P$$

$$< 5s \lesssim 4d < 5P < 6s < 4f \approx 5d < 6P < 7s \qquad (٣)$$

لقد وضع هذا التسلسل استناداً إلى الحساب النظري لمستويات الطاقة المقابلة للمدارات واستناداً إلى التجربة أيضاً. تتناقص الفروق بين طاقات المدارات الذرية في التسلسل السابق كلما كبرت قيمة العدد الكوانتي الرئيسي n.

نُبين فيما يلي التشكلات الالكترونية(configurations) في الحالات المستقرة لذرات بعض العناصر:

$H: 1s$ $\quad He: 1s^2$ $\quad Li: 1s^2\,2s$

$Be: 1s^2\,2s^2$ $\quad B: 1s^2 2s^2\,2P$

$C: 1s^2\,2s^2 2P^2$ $\quad N: 1s^2 2s^2\,2P^3$

$O: 1s^2\,2s^2 2P^4$ $\quad F: 1s^2 2s^2\,2P^5$

$Ne: 1s^2\,2s^2 2P^6$

ب - الخطوة الثانية في دراسة بنية الذرة هي تحديد مستويات طاقة الذرة، أو الحدود (terms) التي تنشأ عن تشكل الكتروني معين. يتعلق عدد الحدود بمحصلة العزوم الزاوية للالكترونات في الذرة، ومحصلة السبينات فيها. سنبين فيما يلي كيف يتم تحديد عدد الحدود. سنبدأ في بيان كيف نحسب محصلة العزوم الزاوية ومحصلة السبينات. نرمز إلى متجه العزم الزوي للالكترون بـ $\vec{\ell}$ و إلى محصلة العزوم الزاوية للالكترونات أي العزم الزاوي الحاصل للذرة بـ $\vec{L}$. نرمز إلى طول كل من هذين المتجهين بـ $|\vec{\ell}|$ و $|\vec{L}|$ على التسلسل. كما نرمز إلى العدد الكوانتي المداري للالكترون بـ ℓ. يُعطى الطولان $|\vec{\ell}|$ و $|\vec{L}|$ بالعلاقتين التاليتين:

$$\left|\vec{\ell}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,.\,\hbar \qquad (٤-أ)$$

$$\left|\vec{L}\right| = \sqrt{L\,(L+1)}\;.\;\hbar \qquad (٤-ب)$$

يدعى العدد الكوانتي L العدد المداري الكلي. يعطى طول مسقط المتجهين السابقين على المحور $\vec{oz}$ بالعلاقتين التاليتين:

$$l_z = m\,\hbar \quad , \quad m = -\ell, \ldots, +\ell \qquad (٥-أ)$$

$$L_z = M\,\hbar \quad , \quad M = -L, \ldots, +L \qquad (٥-ب)$$

يمكن لكل متجه $\vec{\ell}$ من متجهات العزم الزاوي للالكترونات أن يأخذ عدداً من الأوضاع في الفضاء، لذلك نجد أن مسقط $\vec{\ell}$ على $\vec{oz}$، أي ℓ_z له عدة قيم حسب قيمة m. تأخذ m جميع القيم التامة المحصورة بين $(-\ell)$ و $(+\ell)$ وعددها $(2\ell + 1)$ قيمة. إن محصلة العزوم الزاوية للالكترونات، أو ماسميناه العزم الزاوي الحاصل $\vec{L}$ يمكن أن يكون له عدة اتجاهات في الفضاء، أيضاً، ومسقطه على $\vec{oz}$ له، نتيجة لذلك، عدة قيم حسب قيمة العدد M (العلاقة ٥ -ب). يأخذ العدد M جميع القيم المحصورة بين (-L) و (+L) وعددها (2 L + 1) قيمة.

نرمز إلى العزم الزاوي الحاصل برمز يتعلق بقيمة العدد الكوانتي L. كما نستخدم نفس الرمز للدلالة على الحالة الكوانتية للذرة المقابلة للعدد L. يبين الجدول (١) التالي الرموز المستخدمة.

الجدول (١): الرموز المقابلة لقيم L المختلفة

L	0	1	2	3	4	5	6	7
الرمز	S	P	D	F	G	H	I	K

تتعلق حالة الذرة ليس فقط بقيمة العدد المداري الكلي L بل تتعلق أيضاً بمحصلة سبينات الالكترونات في الذرة.

نرمز لمتجه سبين الالكترون الواحد بـ $\vec{s}$ ولطوله بـ $|\vec{s}|$، كما نرمز لمحصلة سبينات الالكترونات في الذرة، أي السبين الكلي (أو السبين الحاصل) بالرمز $\vec{S}$ ولطوله بـ $|\vec{S}|$. يعطى طول متجه سبين الالكترون الواحد بالعلاقة:

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\ .\ \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\ .\ \hbar \qquad (٦-أ)$$

يعطى طول السبين الكلي بالعلاقة:

$$|\vec{S}| = \sqrt{S\,(S+1)}\ .\ \hbar \qquad (٦-ب)$$

يدعى العدد الكوانتي S العدد السبيني الكلي وهو يمكن أن يكون عدداً تاماً أو عدداً نصفياً، أي $(S = 0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2,\ ..)$. تعطى مركبة سبين الالكترون الواحد على المحور $\overrightarrow{oz}$ بالعلاقة:

$$s_z = m_s\,.\,\hbar \quad , \quad m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \qquad (٧-أ)$$

كما تعطى مركبة متجه السبين الكلي $\vec{S}$ على المحور $\overrightarrow{oz}$ بالعلاقة:

$$S_z = M_s\,.\,\hbar \quad , \quad M_s = -S,\ -S+1, ..., +S \qquad (٧-ب)$$

هناك عدة اتجاهات ممكنة في الفضاء للمتجه $\vec{S}$ بالنسبة للمحور $\overrightarrow{oz}$ تقابل

القيم الممكنة للعدد M_s (العلاقة ٧ – ب). إن عدد قيم M_s الممكنة (أو عدد اتجاهات $\vec{S}$ بالنسبة لـ $\vec{oz}$ يساوي $(2S+1)$ قيمة.

نلخص ماسبق بمايلي: من أجل قيمة معينة للعدد الكلي المداري L هناك $(2L+1)$ حالة كوانتية لها جميعها نفس المتجه $\vec{L}$ ولكنها تختلف بقيمة M. يدعى المقدار $(2L+1)$ التعدد الناتج عن L أو التعدد المداري. والتعدد هنا يعني عدد الحالات التي لها نفس العزم الزاوي الحاصل $\vec{L}$. أضف إلى ذلك أنه من أجل قيمة معينة للعدد الكوانتي السبيني الكلي S (أي من أجل طول معين للسبين الكلي) هناك $(2S+1)$ حالة لها نفس قيمة S ولكن تختلف فيما بينها بقيمة M_s (العلاقة ٧– ب). يدعى المقدار $(2S+1)$ التعدد السبيني. جرت العادة على تسمية التعدد السبيني: التعدد (multiplicity).

تتعلق طاقة الذرة بالمتجه $\vec{L}$ والمتجه $\vec{S}$، أي تتعلق بقيمتي العددين L و S ولكنها لاتتعلق باتجاه $\vec{L}$ واتجاه $\vec{S}$ (في حالة عدم وجود حقل خارجي)، ولما كانت هناك أكثر من حالة لها نفس L ونفس S، فهذا يعني أن جميع هذه الحالات لها نفس الطاقة. تشكل الحالات الكوانتية التي لها نفس الطاقة مايسمى بالحدّ (term). يقابل الحدّ إذن مستوى واحداً من مستويات طاقة الذرة، وهو يقابل عدداً من الحالات الكوانتية. يتعلق الحد بقيمة L وقيمة S ولايتعلق بالعددين M و M_s. يرمز للحدّ بالحرف المقابل لقيمة L ويكتب إلى جانبه التعدد السبيني، أي قيمة المقدار $(2S+1)$. مثلاً إذا كانت $L = 1$ و $S = 1/2$ يرمز إلى الحد بـ ^2P لأن $(2S+1=2)$، وإذا كانت $L = 2$ و $S = 1$ يرمز إلى الحد بـ ^3D (لأن $2S+1=3$).

يطلق على التعدد السبني (أو التعدد) أسماء مختلفة حسب قيمة المقدار $(2S+1)$. يبين الجدول (٢) التالي هذه الأسماء:

جدول (٢): أسماء التعدد السبيني

S	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
2 S + 1	1	2	3	4	5	6
الاسم	أحادية	ثنائية	ثلاثية	رباعية	خماسية	سداسية

نذكر أخيراً أن التشكل الالكتروني الواحد للذرة تنتج عنه في الحالة العامة عدة حدود وكل حدّ يقابل عدداً من الحالات الكوانتية. سنبين في الفقرات التالية كيف نحسب عدد الحدود التي يمكن أن تنتج عن تشكل الكتروني للذرة.

تعيين الحدود الناتجة عن تشكل الكتروني معين:

عند تعيين الحدود التي تنشأ عن تشكل الكتروني معين نستعين بالملاحظات التالية:

إن العزم الزاوي الحاصل $\vec{L}$ هو، كما ذكرنا، محصلة العزوم الزاوية للالكترونات، لذلك نكتب:

$$\vec{L} = \vec{\ell_1} + \vec{\ell_2} + \ldots = \sum_i \vec{\ell_i} \qquad (٨)$$

كما أن السبين الكلي $\vec{S}$ هو محصلة سبينات الالكترونات، أي:

$$\vec{S} = \vec{s_1} + \vec{s_2} + \ldots = \sum_i \vec{s_i} \qquad (٩)$$

إذا أسقطنا العلاقتين (٨) و(٩) على المحور $\vec{oz}$ نحصل على مايلي :

$$L_z = \sum_i \ell_{zi} \quad (١٠)$$

$$S_z = \sum_i s_{zi} \quad (١١)$$

إذا عوضنا عن ℓ_z وs_z من العلاقتين (٥ -أ) و(٧- أ) على الترتيب نجد :

$$L_z = \sum m_i \hbar \quad (١٢)$$

$$S_z = \sum m_{si} \hbar \quad (١٣)$$

إذا عوضنا الآن عنL_z من (٥- ب) وعنS_z من (٧- ب) نصل إلى العلاقتين الهامتين التاليتين :

$$M = \sum m_i \quad (١٤)$$

$$M_s = \sum m_{si} \quad (١٥)$$

تساعد العلاقتان الأخيرتان في حساب قيم M و M_s المقابلة لمختلف توزعات الالكترونات على المدارات . إن أكبر قيمة لـM تساوي العدد L كما هو واضح من (٥- ب)، كما أن أكبر قيمة للعدد M_s تساوي العدد S كما هو واضح من (٧- ب).

تعود المسألة إذن إلى حساب قيم العددين الكوانتيين M و M_s. سنشرح طريقة الحساب من خلال بعض الأمثلة.

مثال ١ : ذرة الهيدروجين المستقرة.

إن التشكل الالكتروني في هذه الذرة هو $1\,s$. يمكن إنشاء مدارين سبينيين من المدار المكاني $1\,s$ وهما:

$$\phi = 1\,s.\,\alpha \qquad , \qquad \bar{\phi} = 1\,s.\,\beta$$

يمكن أن يكون الالكترون إما في المدار ϕ (وله سبين ألفا) أو في المدار $\bar{\phi}$ وله سبين بيتا). يبين الجدول (٣) التالي هاتين الحالتين لذرة الهيدروجين وقيمة M و M_s المقابلتين لهما.

نرى من هذا الجدول أنه لاتوجد سوى قيمة واحدة للعدد M $(M = 0)$ إذن $L = 0$، وهناك قيمتان لـ M_S $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ إذن $S = 1/2$ والحد هو ^2S أي أن ذرة الهيدروجين المستقرة توجد في حالة ثنائية $(2\,S + 1 = 2)$ وتقابل الحد ^2S وهو الحدْ الوحيد الذي ينشأ عن التشكل $1\,s$.

جدول (٣) : حالتا الالكترون في ذرة الهيدروجين المستقرة

المدار	ϕ	$\bar{\phi}$	$M = \Sigma\, m$	$M_s = \Sigma\, m_s$
مكان	1		0	1/2
الالكترون		1	0	- 1/2

مثال ٢: ذرة الهيليوم المستقرة.

إن التشكل الالكتروني لهذه الذرة في حالة الاستقرار هو $1\,s^2$ ننشئ الآن من المدار المكاني15 مدارين سبينين هما:

$$\phi = 1\,s.\,\alpha \qquad , \qquad \bar{\phi} = 1\,s.\,\beta$$

يبين الجدول (٤) التالي التوزع الممكن الوحيد للالكترونين على المدارين ϕ و $\bar{\phi}$ (كل مدار سبيني يتسع لالكترون واحد فقط، استناداً إلى مبدأ باولي).

الجدول (٤): توزع الالكترونين في ذرة الهيليوم

المدار	ϕ	$\bar{\phi}$	$M = \Sigma\, m$	$M_s = \Sigma\, m_s$
التوزع	1	1	0	0

أي يوجد قيمة واحدة لـ M $(M = 0)$ وهذا يعني أن $L = 0$، ويوجد قيمة واحدة لـ M_s $(M_s = 0)$ وهذا يعني أن $S = 0$ والحد الناتج هو إذن ^1S ويقابل حالة كوانتية واحدة (أحادية).

مثال ٣: ذرة الكربون المستقرة.

إن التشكل الالكتروني لذرة الكربون هو $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p^2$ نلاحظ هنا أن الطبقة $1\,s^2$ والطبقة الفرعية $2\,s^2$ ممتلئتان بالالكترونات ومساهمتها في قيمة كل من M و M_s تساوي الصفر، وذلك لأن $\Sigma\, m$ و $\Sigma\, m_s$ في أي طبقة فرعية ممتلئة بالالكترونات تساوي الصفر دائماً، لذلك لاننظر إلا في الطبقات الفرعية غير المكتملة بالالكترونات. للنظر إذن في الطبقة الفرعية $2\,p^2$ لذرة الكربون. يوجد في هذه الطبقة ثلاثة مدارات ينشأ عنها ستة مدارات سبينية هي:

$$\phi_3 = 2\,p_x \cdot \alpha \quad , \quad \bar{\phi}_3 = 2\,p_x \cdot \beta \quad , \quad \phi_4 = 2\,p_y \cdot \alpha$$

$$\bar{\phi}_4 = 2\,p_y \cdot \beta \quad , \quad \phi_5 = 2\,p_z \cdot \alpha \quad , \quad \bar{\phi}_5 = 2\,p_z \cdot \beta$$

يلخص الجدول (٥) التوزعات الممكنة للالكترونين على هذه المدارات مع قيمتي M و M_s في كل توزع.

الجدول (٥) : التوزعات الممكنة للالكترونين على المدارات 2 p

المدار	ϕ_3	$\bar{\phi}_3$	ϕ_4	$\bar{\phi}_4$	ϕ_5	$\bar{\phi}_5$			
m	1	1	-1	-1	0	0			
m_s	½	-½	½	-½	½	-½	$M = \sum m$	$M_s = \sum m_s$	
التوزعـــات الالكترونيـــة	1	1					2	0	✓
	1		1				0	1	□
	1			1			0	0	□
	1				1		1	1	□
	1					1	1	0	✓
		1	1				0	0	✓
		1		1			0	-1	□
		1			1		1	0	□
		1				1	1	-1	□
			1	1			-2	0	✓
			1		1		-1	1	□
			1			1	-1	0	✓
				1	1		-1	0	□
				1		1	-1	-1	□
					1	1	0	0	✗

هناك خمس عشرة طريقة ممكنة لتوزيع الالكترونين على المدارات الستة (مع احترام مبدأ باولي). ننظم الآن جدولاً، مثل الجدول (٦) نضع فيه قيم M وعدد مرات تكرار كل قيمة منها.

الجدول (٦): قيم M في التشكل $2\,p^2$

M	2	1	0	-1	-2
التكرار	1	4	5	4	1

إن أكبر قيمة لـ M تساوي 2، إذن هناك مجموعة من قيم M وهي (2 - ,1 - ,2, 1, 0) تقابل $L = 2$ وهي تظهر مرة واحدة. أي هناك حدّ من النوع D يظهر مرة واحدة. وبما أن القيمة $M = 2$ تظهر في الجدول (٥) مع $M_S = 0$، فهذا يعني أن تعدد الحدّ D يساوي 1، $(2\,S + 1 = 1)$، و الحد هو إذن ^1D. نطرح الآن مجموعة قيم M المقابلة للحدّ D من الجدول (٦) فيبقى مايلي:

M	1	0	-1
التكرار	3	4	3

يدل هذا الجدول على أن المجموعة(1 - ,M = 1, 0) تتكرر ثلاث مرات وهي تقابل $L = 1$، وهي تظهر في الجدول (٥) مع القيم(1- ,M_s = 1, 0) أي $S = 1$، وهذا يعني أن هناك حداً من النوع ^3P . $(2\,S + 1 = 3)$ يقابل هذا الحد تسع حالات كوانتية $9 = (2\,S + 1)\,(2\,L + 1)$ لها جميعها نفس العزم الزاوي

الحاصل ($L = 1$) ونفس السبين الحاصل ($S = 1$) ولا تختلف فيما بينها إلا في قيم M و M_s. إذا طرحنا المجموعات الثلاث ($1, 0, -1$) من الجدول السابق يبقى $M = 0$ فقط وهذا يعني أن هناك حداً يقابل $L = 0$. تظهر هذه القيمة مع $M_s = 0$ أي $S = 0$ والحد هو ^1S.

نستنتج مما سبق أن الحدود التي تنتج عن التشكل الالكتروني p^2 هي ^1D ، ^3P ، ^1S . تقابل هذه الحدود ثلاثة مستويات للطاقة. هذا يعني أن هناك خمس عشرة حالة كوانتية موزعة على ثلاثة مستويات للطاقة.

نلاحظ في المثال السابق أن الالكترونين موجودان في نفس الطبقة الفرعية ($n\,p$) ، التي يوجد فيها ثلاثة مدارات (p_x, p_y, p_z) لها نفس قيمة العدد الكوانتي الرئيسي (n). ولكن في التشكل ($n_1\,p$) ($n_2\,p$) حيث يوجد الكترون في الطبقة ($n_1\,p$) والآخر في الطبقة ($n_2\,p$)، ($n_1 \neq n_2$) فإن الحدود التي تنتج هنا هي $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^2D$. يقال عن الالكترونين الموجودان في نفس الطبقة الفرعية مثل $n\,p^2$ ، أنهما متكافئان ، ويقال عن الالكترونين الموجودين في طبقتين فرعيتين مختلفتين ، أنهما غير متكافئين .

يكون الكترونان متكافئين ، في الحالة العامة ، إذا وجدا في مدارين لهما نفس n ونفس l. ولكن إذا اختلف أحد هذين العددين يكون الالكترونان غير متكافئين .

يبين الجدول (٧) الحدود التي تنشأ عن تشكلات الكترونية مختلفة للذرات .

الجدول (٧) : الحدود الناتجة عن بعض التشكلات الالكترونية

التشكلات	الحدود
أ) الكترونات متكافئة	
s^2, p^6, d^{10}	^1S
p, p^5	^2P
p^2, p^4	$^3P, {}^1D, {}^1S$
p^3	$^4S, {}^2D, {}^2P$
d, d^9	^2D
d^2, d^8	$^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	$^4F, {}^2P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D\ (2), {}^2P$
d^4, d^6	$^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F\ (2), {}^3D, {}^3P\ (2)$ $^1I, {}^1G, (2), {}^1F, {}^1D\ (2), {}^1S\ 2)$
d^5	$^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G\ (2)$ $^2F\ (2), {}^2D\ (3), {}^2P, {}^2S$
ب) الكترونات غير متكافئة	
ss	$^1S, {}^3S$
sp	$^1P, {}^3P$
sd	$^1D, {}^3D$
pp	$^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$

يمكن، نظرياً، حساب الحدود التي تنشأ عن تشكل الكتروني معين باتباع نفس النهج الذي شرحناه في المثال السابق، لكن هذا النهج يؤدي أحياناً إلى جداول، من نوع الجدول (٥) طويلة جداً، ويكون العمل فيها طويلاً ومملاً. هناك طرق أخرى لحساب الحدود تستند إلى نظرية الزمر (group theory) يكون العمل فيها أبسط لكننا لن ندخل هنا في تفصلاتها. يمكن للقارئ المهتم بهذا الموضوع أن يعود إلى البحث المنشور التالي:

R.F. Curl and J.E. Kilpatrick,

Am. J. Phys. 28, 357 (1960)

قاعدة هوند Hund's rule:

لمعرفة أي حدّ من الحدود الناتجة عن تشكل الكتروني معين هو الأدنى طاقة، نستعين بقاعدة تعرف باسم قاعدة هوند. تنص هذه القاعدة على مايلي:

إن الحدّ ذا التعدد (السبيني) الأكبر هو الأدنى طاقة، وإذا تساوى حدّان في التعدد، يكون الحد منهما ذو القيمة الأكبر لـ L هو الأدنى طاقة.

وجدنا، مثلاً، أن الحدود الناتجة عن التشكل $1s^2\,2s^2\,2p^2$ هي $^1D,\ ^3P,\ ^1S,$ إن الحد ^3P هو الأدنى طاقة. وأن طاقة ذرة الكربون في حالة الاستقرار تساوي طاقة الحد ^3P.

يجب الانتباه هنا إلى أن قاعدة هوند تبيّن أي حدّ هو الأدنى طاقة لكنها لاتبين ترتيب طاقات الحدود الأخرى الناتجة عن التشكل المدروس. نذكر هنا على سبيل المثال أن التجربة تبين أن ترتيب الحدود الناتجة عن التشكل الالكتروني $1s^2\,2s^2\,2p^3$ هو التالي: $^5S < {}^3D < {}^3P < {}^1D < {}^3S < {}^1P$

نلاحظ هنا أن الحد ^3S أعلى من ^1D علماً بأن التعدد السبيني في ^3S هو

أكبر من تعدد ^{1}D .

جـ - إنشاء توابع الموجة:

إن الخطوة الثالثة في دراسة بنية الذرة، بعد تحديد التشكل الالكتروني وتعيين الحدود الناتجة عنه، هي إنشاء توابع الموجة لمختلف الحالات الكوانتية المقابلة لهذه الحدود.

نذكر مرة أخرى أن تابع الموجة لحالة كوانتية ما يجب أن يكون عكس تناظري (مبدأ باولي)، وأن يكن تابعاً خاصاً للمؤثرات التي تتبادل مع الهاملتوني H وهي $\hat{S}_z, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{L}^2$.

للوصول إلى مثل هذه التوابع نقوم بما يلي: ننظر في التوزعات الالكترونية على مختلف المدارات، والتي تقابل حداً معيناً. نستعين هنا بالجدول الذي يبين هذه التوزعات والذي نستخدمه عند تعيين الحدود، مثل الجدول (٥). نكتب معين سلاتر لكل توزع من هذه التوزعات. إن معين سلاتر هو عكس تناظري. نفتش بعد ذلك عن تراكيب خطية من معينات سلاتر الناتجة بحيث تكون هذه التراكيب توابع خاصة للمؤثرت $\hat{S}_z, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{L}^2$.

كتابة معين سلاتر:

لنفرض أن المدارات السبينية التي تشغلها الالكترونات في توزع ما هي: $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_N$ حيث N عدد الالكترونات وعدد المدارات. بعض هذه المدارات له سبين ألفا وبعضها سبين بيتا. إن معين سلاتر لهذا التوزع هو:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \ldots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \ldots & \phi_2(N) \\ \ldots & & & \\ \ldots & & & \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \ldots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \qquad (١٦)$$

مثال: لنعد إلى ذرة الكربون والتشكل $1s^2\,2s^2\,2p^2$، ولنرمز إلى المدارات السبينية الناتجة عن المدارات $1s$ و $2s$ و $2p$ بالرموز التالية:

$$\phi_1 = 1s.\alpha \;,\; \bar{\phi}_1 = 1s.\beta \;,\; \phi_2 = 2s.\alpha \;,\; \bar{\phi}_2 = 2s.\beta$$

$$\phi_3 = 2p_x.\alpha \;,\; \bar{\phi}_3 = 2p_x.\beta \;,\; \phi_4 = 2p_y.\alpha \;,\; \bar{\phi}_4 = 2p_y.\beta$$

$$\phi_5 = 2p_z.\alpha \;,\; \bar{\phi}_5 = 2p_z.\beta$$

لدينا هنا ستة الكترونات تتوزع بطرق مختلفة على هذه المدارات.

إن الطبقتين $1s^2$ و $2s^2$ ممتلئتان دائماً ولاتختلفان من توزع لآخر، هذا يعني أن المدارات الأربعة الأولى، ϕ_1 , $\bar{\phi}_1$, ϕ_2 , $\bar{\phi}_2$ ، هي ممتلئة دائماً في جميع التوزعات. وقد درسنا في الجدول (٥) كيف يتوزع الالكترونان في الطبقة $2p^2$ على مختلف المدارات. هناك خمسة عشر توزعاً ممكناً. لنبدأ مثلاً بالتوزع الأول المشار إليه بـ√ في العمود الأخير من الجدول (٥). إن الالكترونات في هذا التوزع موجودة في المدارات التالية: ϕ_1، $\bar{\phi}_1$, ϕ_2 , $\bar{\phi}_2$, ϕ_3, $\bar{\phi}_3$

إن معين سلاتر الناتج هنا هو:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) & \phi_1(4) & \phi_1(5) & \phi_1(6) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_1(3) & \bar{\phi}_1(4) & \bar{\phi}_1(5) & \bar{\phi}_1(6) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) & \phi_2(4) & \phi_2(5) & \phi_2(6) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) & \bar{\phi}_2(3) & \bar{\phi}_2(4) & \bar{\phi}_2(5) & \bar{\phi}_2(6) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) & \phi_3(4) & \phi_3(5) & \phi_3(6) \\ \bar{\phi}_3(1) & \bar{\phi}_3(2) & \bar{\phi}_3(3) & \bar{\phi}_3(4) & \bar{\phi}_3(5) & \bar{\phi}_3(6) \end{vmatrix} \quad (١٧)$$

يدل الرمز $\phi_j(i)$ أو العنصر على وجود الالكترون i في المدار j. تدعى هذه العناصر عادة العناصر المتريسية.

تدعى العناصر المتريسية الواقعة على القطر الممتد من الزاوية العليا اليسرى وحتى الزاوية السفلى اليمنى العناصر القطرية، وهي تشكل قطر المتريس.

لقد جرت العادة، من أجل الاقتصاد في الكتابة، على كتابة المعين بشكل مكثف يظهر فيه القطر فقط، فالمعين السابق يكتب على النحو التالي:

$$\psi = \left| \phi_1(1)\ \bar{\phi}_1(2)\ \phi_2(3)\ \bar{\phi}_2(4)\ \phi_3(5)\ \bar{\phi}_3(6) \right| \quad (١٨)$$

يمكن كتابة معينات سلاتر المقابلة للتوزعات الأخرى في الجدول (٥) بنفس الأسلوب.

ليست جميع المعينات الناتجة هي توابع خاصة للمؤثرات $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$، لابد من إيجاد تراكيب خطية منها تكون توابع خاصة لهذه المؤثرات.

تُشكّل التراكيب الخطية من معينات سلاتر التي تنتمي إلى نفس الحد. مثلاً التوزعات المقابلة إلى الحدّ ^1D المشار إليها بـ √ في العمود الأخير من الجدول (٥) تعطي خمسة معينات ويمكن إنشاء خمسة تراكيب منها. والتوزعات المقابلة للحدّ ^3P والمشار إليها بـ□ في الجدول (٥) تؤدي إلى تسعة معينات ويمكن إنشاء تسعة تراكيب منها لها جميعها نفس قيمة L ‏(L = 1) ونفس قيمة S ‏(S = 1) وتكون في الوقت ذاته توابع خاصة لـ $\hat{S}_z, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{L}^2$. لن نعطي هنا تفصيلات رياضية حول كيفية إيجاد هذه التراكيب الخطية، لكننا سنعطي بعض القواعد البسيطة التي تساعد في كتابة توابع الموجة للحالات الأحادية والثنائية والثلاثية وهي الأكثر شيوعاً في التطبيقات العملية.

١- حالة مدارات ذرية مكانية ممتلئة بالالكترونات:

يوجد في كل مدار مكاني في هذه الحالة الكترونان أحدهما له سبين ألفا والآخر له سبين بيتا. إن حالة الذرة هنا هي دائماً من النوع ^1S ، وهي تُمثّل بمعيّن سلاتر وحيد.

مثال: ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار. تمثل حالة هذه الذرة بمعين واحد هو المعين (٦١) في الفصل السابق.

٢- حالة مدارات ذرية مكانية ممتلئة جميعها عدا واحد منها:

يوجد هنا الكترون فردي يشغل مداراً مكانياً بمفرده، ويمكن أن يكون له سبين ألفا أو سبين بيتا. يمكن هنا أن نمثل حالة الذرة بأحد معينين، حسب نوع السبين للالكترون الفردي.

مثال: ذرة الليثيوم المستقرة: إن تشكل هذه الذرة هو $1s^2 2s$ ننشئ المدارات السبينية التالية:

$$\phi_1 = 1\,s.\,\alpha \qquad , \qquad \bar{\phi}_1 = 1\,s.\,\beta$$

$$\phi_2 = 2\,s.\,\alpha \qquad , \qquad \bar{\phi}_2 = 2\,s.\,\beta$$

الالكترونان الأول والثاني يشغلان ϕ_1 و $\bar{\phi}_1$ دائماً. بينما الالكترون الثالث يمكن أن يكون إما في ϕ_2 وإما في $\bar{\phi}_2$. في الحالة الأولى يكون معين سلاتر هو:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3\,!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \end{vmatrix} \qquad (١٩)$$

وفي الحالة الثانية يكون المعين هو:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3\,!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_1(3) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) & \bar{\phi}_2(3) \end{vmatrix} \qquad (٢٠)$$

إن الحدّ المقابل لهاتين الحالتين هو ^2S ، أي هناك مستوى طاقة واحد. لذلك

عند حساب طاقة الذرة يمكننا أن نستخدم المعين ψ_1 أو المعين ψ_2 دون تمييز.

٣- حالة الكترونين فرديين:

يوجد الالكترونان الفرديان هنا في مدارين مكانيين مختلفين (مثل p_x و p_y أو p_x و p_z). ليكن هذان المداران هما ψ_{N-1} ، ψ_N هناك أربع توزعات ممكنة لسبيني الالكترونين، نمثلها بالمخطط التالي:

$$(\uparrow \;\; \uparrow) \quad (\downarrow \;\; \downarrow) \quad (\uparrow \;\; \downarrow) \quad (\downarrow \;\; \uparrow)$$

يمكننا أن ننشئ معين سلاتر لكل حالة منها، كما فعلنا عند دراسة حالة التهيجج في ذرة الهيليوم. سنرمز إلى المدارات السبينية الأخرى بالرموز: $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_{N-2}$. إن معينات سلاتر التي تقابل الحالات الأربع السابقة هي:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & .... & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & .... & \phi_2(N) \\ .... & .... & .... \\ \psi_{N-1}(1)\,\alpha(1) & .... & \psi_{N-1}(N)\,\alpha(N) \\ \psi_N(1)\,\alpha(1) & .... & \psi_N(N)\,\alpha(N) \end{vmatrix} \qquad (٢١)$$

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & .... & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & .... & \phi_2(N) \\ .... & .... & .... \\ \psi_{N-1}(1)\,\beta(1) & .... & \psi_{N-1}(N)\,\beta(N) \\ \psi_N(1)\,\beta(1) & .... & \psi_N(N)\,\beta(N) \end{vmatrix} \qquad (٢٢)$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \ldots\ldots\ldots\ldots & \phi_1(N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \psi_{N-1}(1)\,\alpha(1) & \ldots & \psi_{N-1}(N)\,\alpha(N) \\ \psi_N(1)\,\beta(1)) & \ldots & \psi_N(N)\,\beta(N) \end{vmatrix} \qquad (٢٣)$$

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \ldots\ldots\ldots\ldots & \phi_1(N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ \psi_{N-1}(1)\,\beta(1) & \ldots & \psi_{N-1}(N)\,\beta(N) \\ \psi_N(1)\,\alpha(1)) & \ldots & \psi_N(N)\,\alpha(N) \end{vmatrix} \qquad (٢٤)$$

المعينان D_1 و D_2 هما تابعان خاصان للمؤثرين $\hat{S}^2$ و $\hat{S}_z$ لكن المعينين D_3 و D_4 ليسا كذلك، لهذا نشكل منهما تركيبين خطيين هما: $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_3 + D_4\right)$ و $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_3 - D_4\right)$.

إن توابع الموجة النهائية هي إذن:

$$\psi_1 = D_1\,,\ \psi_2 = D_2\,,\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_3 + D_4\right),\ \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(D_3 - D_4\right)$$

تنتمي الحالات الثلاث المقابلة لـ ψ_1، ψ_2، ψ_3 إلى حدّ ثلاثي، حيث العدد الكوانتي السبيني الكلي يساوي $S = 1$ (والتعدد هو ثلاثة $2S + 1 = 3$). أما الحالة الرابعة ψ_4 فتنتمي إلى حدّ أحادي التعدد (حالة أحادية).

عند حساب طاقة الحالة الثلاثية نختار أحد التوابع ψ_1 أو ψ_2 أو ψ_3 دون

تمييز. وعندما نحسب طاقة الحالة الأحادية نستخدم التابع ψ_4.

هناك طرق لإيجاد تراكيب خطية من معينات سلاتر في الحالات الأكثر تعقيداً، لكننا لن نذكرها هنا.

د - الخطوةالرابعة في دراسة بنية الذرة، بعد تعيين التشكل الالكتروني والحدود الناتجة عنه وتعيين توابع الموجة لمختلف الحالات الالكترونية التابعة لكل حدّ، هي حساب مستويات الطاقة المقابلة لمختلف الحدود وحساب خصائص الذرة الأخرى. نستخدم في هذه الحسابات دستور القيمة المتوسطة (العلاقة ٦٨ من الفصل الرابع). نرمز إلى القيمة المتوسطة أو المتوقعة لمقدار A بالرمز $< A >$.

$$< A > = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (٢٥)$$

حيث $\hat{A}$ هو المؤثر الهرميتي الذي يمثل الخاصة المدروسة، و ψ هو تابع موجة الحالة الكوانتية التي توجد فيها الذرة، و ψ^* هو المرافق العقدي لـψ. $d\tau$ هو عنصر التكامل، ويساوي:

$$d\tau = d v_1 \, d s_1 . d v_2 \, d s_2 . d v_3 \, d s_3 .. d v_n \, d s_n \quad (٢٦)$$

حيث $d v_i$ هي عنصر الحجم الخاص بالالكترون i، أي:

$$d v_i = d x_i . d y_i . d z_i \quad (٢٧)$$

$z_i . y_i , x_i$ هي الإحداثيات المكانية للالكترون i، أما $d s_i$ فهي تفاضل المتحول السبيني الخاص بالالكترون i. افترضنا في العلاقة (٢٥) أن تابع الموجة ψ منظم، أي يحقق علاقة التنظيم:

$$\int \psi^* \ \psi \, d\tau = 1 \qquad (٢٨)$$

لقد جرت العادة على كتابة التكامل في العلاقة (٢٥) على النحو التالي:

$$< A > = \int \ \psi^* \ \hat{A} \ \psi \, d\tau \equiv \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \qquad (٢٩)$$

لحساب طاقة الذرة نحسب القيمة المتوسطة (أو المتوقعة) للهاملتوني:

$$E = < H > = \int \ \psi^* \ H \psi \, d\tau \equiv \langle \psi | H | \psi \rangle \qquad (٣٠)$$

إن تابع الموجة ψ هو معين سلاتر أو تركيب خطّي من معينات سلاتر. فإذا وضعنا في الحالة العامة.

$$\psi = \sum_i C_i \ D_i \qquad (٣١)$$

حيث D_i هي معينات سلاتر المكونة من المدارات السبينية الخاصة بالتشكل الالكتروني المدروس، وC_i ثوابت يمكن تعيين قيمها استناداً إلى نظرية التحول. أي تحدد قيمها بحيث تكون الطاقة E، (٣٠)، في حدّها الأدنى شرط أن يكون التابع ψ منظماً. يمكن أيضاً تحديد قيم C_i بحيث يكون التابع ψ تابعاً خاصاً لبعض المؤثرات التي تتبادل مع الهاملتوني، مثل $\hat{L}^2$ و$\hat{L}_z$ و$\hat{S}^2$ و$\hat{S}_z$ ، وكذلك بعض المؤثرات المقابلة لبعض عمليات التناظر، وكنا قد أوردنا في الفقرة السابقة توابع الموجة للحالات الأحادية ^1S والثنائية والثلاثية. إذا عوضنا، في الحالة العامة، التابع ψ من (٣١) في العلاقة (٢٩) نحصل على مايلي:

$$< A > = \sum_i \sum_j C_i^* C_j \int D_i^* \hat{A} D_j \, d\tau$$

$$= \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left\langle D_i \left| \hat{A} \right| D_j \right\rangle \qquad (٣٢)$$

إذا كان المؤثر $\hat{A}$ هو الهاملتوني ($\hat{A} = H$) تعطي العلاقة السابقة قيمة الطاقة E:

$$E = \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left\langle D_i \left| H \right| D_j \right\rangle \qquad (٣٣)$$

تعود مسألة حساب مستويات طاقة الذرة وحساب خصائصها إلى حساب تكاملات من النوع العام التالي:

$$\left\langle D_1 \left| \hat{A} \right| D_2 \right\rangle = \int D_1^* \hat{A} D_2 \, d\tau \qquad (٣٤)$$

حيث D_1 و D_2 معينان من معينات سلاتر. تستخدم في حساب هذه التكاملات قواعد عامة سنذكرها بعد قليل.

لننظر أولاً في الهاملتوني H للذرة (العلاقة ١). يمكن كتابة H كما يلي:

$$H = \sum_i \left(- \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (٣٥)$$

يمثل المقدار بين القوسين الطاقة الحركية للالكترون ذي الرقم i وطاقته الكولومية الناتجة عن جذب النواة له. نرمز لهذا المقدار بـ h (i):

$$h(i) = - \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \qquad (٣٦)$$

يتعلق المؤثر $h(i)$ ، كما هو واضح، بإحداثيات الالكترون i وبشحنة النواة Z . أما الحدّ الأخير في (٣٥) فهو الطاقة الكولومية الناتجة عن تدافع أزواج الالكترونات فيما بينها. كل حدّ، $\frac{1}{r_{ij}}$ ، يتعلق بإحداثيات زوج من الالكترونات i و j . هذا يعني أن الهاملتوني هو مجموع نوعين من المؤثرات. النوع الأول هو مؤثرت، $h(i)$، كلّ منها يتعلق بإحداثيات الكترون واحد، وسندعوها مؤثرات أحادية الالكترون. والنوع الثاني هو مؤثرات كل منها يتعلق بإحداثيات الكترونين، وسندعوها مؤثرات ثنائية الالكترون. نكتب الهاملتوني H على هذا الأساس كما يلي:

$$H = \sum_{i=1}^{n} h(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} g(i, j) \qquad (٣٧)$$

حيث وضعنا هنا $g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$. إذا وضعنا $H = \hat{A}$ في (٣٤) وعوضنا عن H من (٣٧) نصل إلى مايلي:

$$\langle D_1 |H| D_2 \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle D_1 |h(i)| D_2 \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \langle D_1 |g(i, j)| D_2 \rangle \qquad (٣٨)$$

لحساب التكاملات في (٣٨) نطبق القواعد العامة التالية:

قواعد كوندون – سلاتر (Condon - Slater rules):

تتعلق هذه القواعد بحساب التكاملات المتعلقة بمؤثرات وحيدة الالكترون من النوع $\left\langle D_1 \middle| \sum_i h(i) \middle| D_2 \right\rangle$، والتكاملات المتعلقة بمؤثرات ثنائية الالكترون من النوع $\left\langle D_1 \middle| \sum_{i=1} \sum_{j>i} g(i, j) \middle| D_2 \right\rangle$

أولاً – التكاملات $\left\langle D_1 \left| \sum_i h(i) \right| D_2 \right\rangle$: نميز هنا الحالات التالية :

– المعينان D_1 و D_2 متساويان $(D_1 = D_2)$.

إن التكامل هنا يساوي مجموع تكاملات أحادية الالكترون :

$$\left\langle D_1 \left| \sum_{i=1}^{n} h(i) \right| D_2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \int \phi_i(1)\, h(1)\, \phi_i(1)\, d\tau_1$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle \qquad (٣٩)$$

حيث ϕ_i هي المدارات السبينية في المعين D_1 وعددها n يساوي عدد الالكترونات. يشير الرقم (١) إلى إحداثيات الالكترون. طالما أن كل تكامل في الطرف الأيمن من العلاقة (٣٩) يتعلق بإحداثيات الكترون واحد، فإننا نرمز إلى هذا الالكترون بالرقم (١) بغض النظر عن رقمه الحقيقي في الذرة.

– إذا اختلف المعينان D_1 و D_2 فيما بينهما فقط بمدار سبيني واحد مثل $\phi_{k,1} \neq \phi_{k,2}$، حيث ينتمي $\phi_{k,1}$ إلى D_1 و $\phi_{k,2}$ إلى D_2 ، فإن التكامل يكون مساوياً لـ :

$$\left\langle D_1 \left| \sum_{i=1} h(i) \right| D_2 \right\rangle = \int \phi_{k,1}(1)\, h(1)\, \phi_{k,2}(1)\, d\tau_1$$

$$= \langle \phi_{k,1}(1) | h(1) | \phi_{k,2}(1) \rangle \quad (٤٠)$$

– إذا اختلف المعينان D_1 و D_2 بمدارين أو أكثر تكون قيمة التكامل

$\left\langle D_1 \middle| \sum_{i=1} h(i) \middle| D_2 \right\rangle$ مساوية للصفر.

ثانياً – التكاملات $\left\langle D_1 \middle| \sum_{i=1} \sum_{j>i} g(i,j) \middle| D_2 \right\rangle$. نميز هنا الحالات التالية :

– المعينان D_1 و D_2 متساويان. يكون التكامل في هذه الحالة مساوياً لمجموع تكاملات ثنائية الالكترون :

$$\left\langle D_1 \middle| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} g(i,j) \middle| D_2 \right\rangle =$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \left[\int \int \phi_i(1)\,\phi_i(1)\,g(1,2)\,\phi_j(2)\,\phi_j(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \right.$$

$$\left. - \int \int \phi_i(1)\,\phi_j(1)\,g(1,2)\,\phi_i(2)\,\phi_j(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \right]$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \left[\left\langle \phi_i(1)\,\phi_i(1) \middle| g(1,2) \middle| \phi_j(2)\,\phi_j(2) \right\rangle \right.$$

$$\left. - \left\langle \phi_i(1)\,\phi_j(1) \middle| g(1,2) \middle| \phi_i(2)\,\phi_j(2) \right\rangle \right] \qquad (٤١)$$

– المعينان D_1 و D_2 يختلفان فقط بمدار سبيني واحد، مثل $\phi_{k,1} \neq \phi_{k,2}$ حيث ينتمي $\phi_{k,1}$ إلى D_1 و $\phi_{k,2}$ ينتمي إلى D_2 . يساوي التكامل في هذه الحالة لـ:

$$\left\langle D_1 \left| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} g(i,j) \right| D_2 \right\rangle =$$

$$\sum_{i=1}^{n} \left[\int \int \phi_{k,1}(1) \phi_{k,2}(1) g(1,2) \phi_i(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right.$$

$$\left. - \int \int \phi_{k,1}(1) \phi_i(1) g(1,2) \phi_{k,2}(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right]$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left[\left\langle \phi_{k,1}(1) \phi_{k,2}(1) \left| g(1,2) \right| \phi_i(2) \phi_i(2) \right\rangle - \right.$$

$$\left. - \left\langle \phi_{k,1}(1) \phi_i(1) \left| g(1,2) \right| \phi_{k,2}(2) \phi_i(2) \right\rangle \right] \quad (٤٢)$$

– المعينان D_1 و D_2 يختلفان فقط بمدارين سبينيين مثل $\phi_{k,1} \neq \phi_{k,2}$ و $\phi_{\ell,1} \neq \phi_{\ell,2}$ يصبح التكامل هنا مساوياً لـ:

$$\left\langle D_1 \left| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} g(i,j) \right| D_2 \right\rangle =$$

$$\int \int \phi_{k,1}(1) \phi_{k,2}(1) g(1,2) \phi_{\ell,1}(2) \phi_{\ell,2}(2) d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$- \int \int \phi_{k,1}(1) \phi_{\ell,1}(1) g(1,2) \phi_{k,2}(2) \phi_{\ell,2}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$=\langle \phi_{k,1}(1)\,\phi_{k,2}(1)\,|g(1,2)|\,\phi_{\ell,1}(2)\,\phi_{\ell,2}(2)\rangle$$

$$-\langle \phi_{k,1}(1)\,\phi_{\ell,2}(1)\,|g(1,2)|\,\phi_{k,2}(2)\,\phi_{\ell,1}(2)\rangle \qquad (٤٣)$$

- المعينان D_1 و D_2 يختلفان بثلاثة مدارات سبينية أو أكثر، يساوي التكامل في هذه الحالة الصفر.

حساب الطاقة:

نطبق نفس القواعد السابقة عند حساب الطاقة بعد وضع $g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}$

حيث r_{ij} المسافة بين الالكترونين i و j.

إذا كانت حالة الذرة الكوانتية ممثلة بمعين سلاتر واحد، D ، تكون الطاقة مساوية لـ:

$$E = \left\langle D \left| \sum_{i=1}^{n} h(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| D \right\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i(1)\, h(1)\, \phi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}$$

$$\left[\left\langle \phi_i(1)\,\phi_i(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2)\,\phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)\,\phi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2)\,\phi_j(2) \right\rangle \right] \qquad (٤٤)$$

نلاحظ الآن أن كل مدار سبيني ϕ_i يتكون من جزء مكاني ψ_i وتابع سبني من النوع ألفا أو بيتا. ولما كانت المؤثرات أحادية الالكترون مثل $h(i)$ (العلاقة ٣٦)،

والمؤثرات ثنائية الالكترون مثل $\frac{1}{r_{ij}}$ تتعلق فقط بالإحداثيات المكانية للالكترونات ولاتتعلق بالسبين، فإنه يمكن إجراء المكاملة بالنسبة إلى متحولات السبين في كل تكامل من التكاملات في (٤٤). ولما كان التابعان السبينيان α و β منظمين ومتعامدين فيما بينهما نستطيع أن نكتب مايلي:

$$\langle \phi_i(1) | h(1) | \phi_i(1) \rangle = \int \psi_i(1)\, h(1)\, \psi_i(1)\, dv_1 \int \alpha^2(s)\, ds$$

$$= \int \psi_i(1)\, h(1)\, \psi_i(1)\, dv_1$$

$$= \langle \psi_i(1) | h(1) | \psi_i(1) \rangle \qquad (٤٥)$$

نصل إلى نفس النتيجة إذا كان السبين من النوع بيتا (β). هذا يعني أن التكاملات أحادية الالكترون المتعلقة بالمدارات السبينية تساوي نفس التكاملات على الجزء المكاني من هذه المدارات مهما كان نوع السبين المرتبط بها.

إذا رمزنا الآن إلى الجزء السبيني من المدار ϕ_i بالرمز θ_i ، حيث يمكن أن يكون θ_i تابعاً α أو β، نستطيع أن نرى أن:

$$\left\langle \phi_i(1)\, \phi_i(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1)\, \phi_j(1) \right\rangle =$$

$$\int\int \psi_i(1)\, \psi_i(1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_j(2)\, \psi_j(2)\, dv_1\, dv_2 \times$$

$$\int \theta_i^2(s_1)\, ds_1 \int \theta_j^2(s_2)\, ds_2$$

$$= \left\langle \psi_i (1)\, \psi_i (1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_j (1)\, \psi_j(1) \right\rangle \quad (٤٦)$$

وذلك لأن التوابع θ_i منظمة. تعني هذه النتيجة أن التكاملات هنا يمكن أجراؤها على الجزء المكاني من المدارات المعنية بغض النظر عن نوع السبين.

لننظر الآن في التكاملات الأخيرة في (٤٤):

$$\left\langle \phi_i (1)\, \phi_j (1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i (2)\, \phi_j (2) \right\rangle =$$

$$\int \int \psi_i (1)\, \psi_j (2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_i (2)\, \psi_j (2)\, d\, v_1\, d\, v_2 \times$$

$$\int \theta_i (s_1) \theta_j (s_1)\, d\, s_1 \int \theta_i (s_2)\, \theta_j (s_2)\, d\, s_2 \quad (٤٧)$$

يتضح من هذه العلاقة أنه إذا كان الجزء السبيني θ_i من المدار ϕ_i هو من نفس نوع (ألفا أو بيتا) الجزء θ_j من المدار ϕ_j فإن التكامل يصبح مساوياً للمقدار:

$$\int \int \psi_i (1)\, \psi_j (2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_i (2)\, \psi_j (2)\, d\, v_1\, d\, v_2$$

أما إذا كان θ_i و θ_j من نوعين مختلفين أحدهما من النوع ألفا والآخر من النوع بيتا، يكون التكامل مساوياً للصفر بسبب تعامد θ_i مع θ_j.

نلخص ماسبق بما يلي: إذا كانت حالة الذرة ممثلة بمعين سلاتر واحد تكون طاقة الذرة مساوية لـ:

$$E = \sum_{i} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \left[J_{ij} - K_{ij}\right] \quad (٤٨)$$

حيث وضعنا هنا:

$$h_{ii} = \int \psi_i(1)\, h(1)\, \psi_i(1)\, d v_1 \quad (٤٩)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(1)\, \psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2)\, \psi_j(2)\, d v_1\, d v_2 \quad (٥٠)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i(1)\, \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2)\, \psi_j(2)\, d v_1\, d v_2 \quad (٥١)$$

إن الجمع في (٤٨) يجري على المدارات السبينية، ولكن تجري التكاملات هنا على الجزء المكاني من المدارات، مع ملاحظة مايلي:

التكاملات h_{ii} و J_{ij} لاتتعلق بنوع سبين المدارات، أما التكامل K_{ij} يكون مساوياً للصفر إذا كان نوع السبين المقترن بـ ψ_i مختلفاً عن نوع السبين المقترن بـ ψ_j.

إن التكامل h_{ii} هو في الواقع طاقة الالكترون الذي يتحرك في حقل النواة، ويدعى أحياناً تكامل القلب (Core integral)، والتكامل J_{ij} هو الطاقة الكولومية الناتجة عن تدافع الالكترونين (١) و(٢) فيما بينهما، ويدعى تكامل كولوم (Coulomb integral) أما التكامل K_{ij} فليس له مقابل في الفيزياء الكلاسيكية، ويدعى تكامل التبادل (exchange integral)، وله أبعاد طاقة مثل تكامل القلب وتكامل كولوم.

لقد ذكرنا سابقاً أن الحالات الكوانتية الأحادية من النوع ^1S تمثل بمعين سلاتر واحد، وأن الحالات ثنائية التعدد (doublet) التي تكون فيها جميع المدارات حاوية على الكترونين عدا واحداً منها يحوي الكتروناً واحداً، تمثل أيضاً بمعين سلاتر واحد. أضف إلى ذلك أنه عند حساب طاقة حدّ ثلاثي يمكننا أن نختار إحدى الحالات الكوانتية التي تنتمي إلى هذا الحد بحيث تكن ممثلة بمعين سلاتر واحد مثل المعين (٢١) أو (٢٢)، وفي جميع هذه الحالات نستخدم العلاقة (٤٨) لحساب الطاقة.

إذا كانت حالة الذرة ممثلة بتابع موجة مكون من تركيب خطي من معينات سلاتر، تحسب الطاقة حينئذ باستخدام العلاقة (٣٣) مع تطبيق قواعد كوندون - سلاتر.

طريقة مبسطة في تطبيق العلاقات السابقة:

سنبين فيما يلي طريقة مبسطة في كتابة طاقة الذرة بتابعية التكاملات h_{ii} و J_{ij} و K_{ij} لاسيما إذا كانت حالة الذرة ممثلة بمعين سلاتر واحد. تعطى الطاقة في هذه الحالة، كما ذكرنا، بالعلاقة (٤٨) مع ملاحظة أن الجمع يجري على المدارات السبينية بينما التكاملات تجري على الأجزاء المكانية من المدارات. سنرمز فيما يلي إلى تكاملات كولوم وتكاملات التبادل برموز مبسطة وشائعة الاستعمال أيضاً هي:

$$J_{ij} = (i\,i/j\,j) \qquad (٥٢)$$

$$K_{ij} = (i\,j/i\,j) \qquad (٥٣)$$

ونكتب عبارة الطاقة (٤٨) على الشكل التالي:

$$E = \sum_{i=1}^{n} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \left[(ii/jj) - (ij/ij) \right] \qquad (٥٤)$$

إن الجمع $\sum_{i}$ و $\sum_{j>i}$ يجري على المدارات السبينية على الرغم من أن التكاملات تجري على الأجزاء المكانية من المدارات، ويكون تكامل التبادل مساوياً للصفر إذا كان سبين المدار i مختلفاً عن سبين المدار j.

يمكن اللجوء إلى الطريقة المبسطة التالية عند تطبيق العلاقة (٥٤)

تمثل حالة الذرة بمخطط نبين فيه المدارات المكانية وتوزع الالكترونات عليها مع سبيناتها. مثلاً أن حالة ذرة الهيليوم المستقرة نمثلها بالمخطط: $\underline{\uparrow\downarrow}$ ، يشير السهم إلى الأعلى إلى الكترون له سبين ألفا، والسهم الآخر يشير إلى الكترون له سبين بيتا.

يوجد هنا الكترونان، إذن يوجد في العلاقة (٥٤) تكاملان $h_{1s\,1s}$ يمثلان طاقة الالكترونين في حقل النواة. وهناك تكامل كولومي واحد J_{11}، ($<1s\,1s \mid 1s\,1s>$) ولكن تكامل التبادل معدوم هنا بسبب اختلاف سبيني الالكترونين. إذن طاقة حالة الاستقرار في ذرة الهيليوم هي:

$$E = 2\,h_{1s\,1s} + J_{1s\,1s} \qquad (٥٥)$$

وهي نفس العلاقة التي كنا حصلنا علينا سابقاً (العلاقة ٣٤ من الفصل السابع). حيث $<H_1> = h_{1s\,1s}$ و $\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = J_{1s\,1s}$.

لننظر أيضاً في ذرة الليثيوم المستقرة L_i المقابلة، للتشكل التالي $1\,s^2\,2\,s^1$،
يمكن تمثيل حالة هذه الذرة بأحد المخططين التاليين :

2s ↑   ↓ 2s

أو

1s ↑↓   ↑↓ 1s

يوجد هنا ثلاثة الكترونات تؤدي إلى التكاملات التالية: $2\,h_{1s\,1s}$ و $h_{2s\,2s}$.
كما توجد تكاملات كولوم التالية وهي تمثل طاقة التنافر بين الالكترونات :

$$J_{1s\,1s} = < 1s\,1s \mid 1s\,1s >$$

$$2\,J_{1s\,2s} = 2 < 1s\,1s \mid 2s\,2s >$$

أما تكاملات التبادل فهي موجودة فقط بين الالكترون في المدار (2 s)وأحد الالكترونين في المدارs 1 (الذي له نفس سبين الالكترون الأول)، أي :

$$K_{1s\,2s} = \quad < 1s\,2s \mid 1s\,2s >$$

إن طاقة ذرة الليثيوم المستقرة هي إذن :

$$E = 2\,h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,1s} + 2\,J_{1s\,2s} - K_{1s\,2s} \qquad (٥٦)$$

لننظر الآن في ذرة الكاربون. إن تشكل هذه الذرة هو: $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,P^2$ ينتج عن هذا التشكل، كما بينا ذلك سابقاً الحدود التالية: ^1D ، ^3P ، ^1S. إن الحدّ ^3P

يقابل أدنى مستوى للطاقة، وهذا يعني أن حالة استقرار ذرة الكاربون تنتمي إلى الحدّ ^3P . إذا رجعنا إلى الجدول (٥) نرى أن إحدى مركبات هذا الحدّ هي الحالة المقابلة للسطر السابع في الجدول، ويمكن تمثيلها بالمخطط التالي:

$$(m = 0)\ 2P_z\ \uparrow \qquad \downarrow\ 2P_x\ (m = 1)$$

$$\uparrow\downarrow\ 2s$$

$$\uparrow\downarrow\ 1s$$

إن طاقة هذه الحالة هي:

$$E = 2h_{1s\,1s} + 2h_{2s\,2s} + 2h_{2p\,2p} + J_{1s\,1s} + J_{2s\,2s}$$

$$+ J_{2P_z\,2P_x} + 4J_{1s\,2P} + 4J_{1s\,2s} + 4J_{2s\,2P} - 2K_{1s\,2s}$$

$$- 2K_{1s\,2P} - 2K_{2s\,2P} - K_{2P_z 2P_x} \qquad (٥٧)$$

نشير هنا إلى أن تكاملات كولوم، وتكاملات التبادل بين المدارات من النوع S والمدارات P لاتتعلق بنوع المدار P . هكذا نرى أن حساب مستويات الطاقة يعود في نهاية الأمر إلى حساب تكاملات من الأنواع h_{ii} و J_{ij} و K_{ij} . يمكن استخدام توابع ذرية شبه هيدروجينية في حساب هذه التكاملات، ولكن جرت العادة على استخدام مدارات ذرية أبسط من المدارات شبه الهيدروجينية تدعى مدارات سلاتر.

مدارات سلاتر (Slater orbitals):

تستخدم هذه المدارات أو التوابع كثيراً في الحسابات في كيمياء الكم وهي أقل تعقيداً من التوابع شبه الهيدروجينية. تُعطى هذه المدارت بالعلاقة التالية:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = N\, r^{n^{*}-1} . e^{-Z^{*} r/a_{o}} . Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi) \qquad (٥٨)$$

$$N = \left(2 Z^{*}/a_{o}\right)^{n^{*}+\frac{1}{2}} / \sqrt{(2n)!} \qquad (٥٩)$$

حيث n^{*} و Z^{*} هما وسيطان تُعين قيمتاهما وفق قواعد معينة سنأتي على ذكرها. و N ثابتة التنظيم. أما $Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi)$ فهي التوابع التوافقية الكروية نفسها التي تدخل في المدارات شبه الهيدروجينية. إن وجود $Y_{\ell}^{m}(\theta, \phi)$ في مدارات سلاتر يجعل أشكالها الخارجية مطابقة لأشكال المدارات شبه الهيدروجينية. تختلف مدارات سلاتر عن المدارات شبه الهيدروجينية في الجزء R (r). لاتوجد سطوح عقدية في مدارات سلاتر.

يُدعى العدد n^{*} في مدارات سلاتر: العدد الكوانتي الرئيسي الفعّال، ويُدعى الوسيط Z^{*} الشحنة الفعالة. تحسب قيمة n^{*} وفقاً للجدول التالي الذي يُبين قيم العدد الكوانتي الرئيسي n، والقيم n^{*} المقابلة لها:

الجدول(٨): قيم العدد الكوانتي الرئيسي الفعال

n :	1	2	3	4	5	6
n^{*} :	1	2	3	3.7	4	4.2

أما الشحنة الفعالة Z^* فتتغير قيمتها من مدار لآخر وباختلاف عدد الالكترونات في الذرة. تستخدم لحساب Z^*، العلاقة التالية:

$$Z_i^* = Z - \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} s_{ji} \qquad (٦٠)$$

حيث Z_i^* الشحنة الفعالة المحسوبة من أجل المدار ذي الرقم i. Z هي الشحنة الحقيقية للنواة و s_{ji} هي ثوابت الحجب الناتجة عن وجود الكترونات في المدارات الأخرى التي تحجب النواة جزئياً عن الالكترون في المدار i. إن المدارات ذات التأثير الحجبي غير المهمل على الالكترون الموجود في المدار i هي المدارات j التي يكون فيها $n_j \leq n_i$، لأنها أصغر حجماً من المدار i والالكترونات فيها أقرب إلى النواة من الالكترون في المدار i.

إذا كان $n_j > n_i$ فإن قيمة s_{ji} تكون صفراً. لتعيين قيمة s_{ji} للمدارات التي يكون فيها $n_j \leq n_i$ نتبع القواعد التالية. نصنف المدارات في مجموعات كما يلي:

$$1s \,/\, 2s\ 2P \,/\, 3s\ 3P \,/\, 3d \,/\, 4s\ 4P \,/\, 4d \,/\, 4f \,/\, 5s\ 5P \,/\, 5d/ \qquad (٦١)$$

يجب أن نلاحظ أن الترتيب السابق هو غير ترتيب المدارات وفق طاقاتها المتزايدة (٣). إننا نضع، في العلاقة (٦٠)، $s_{ji} = 0$ إذا كان المدار السبيني j يقع في مجموعة تأتي بعد المجموعة الحاوية على المدار i في الترتيب (٦١). إذا كان المدار j يقع في نفس مجموعة المدار i نضع $s_{ji} = 0.35$، أما إذا كان المدار j من مجموعة قبل المجموعة التي ينتمي إليها المدار i في الترتيب (٦١) فإننا نميز بين حالتين: المدار j هو من النوع d أو f. في هذه الحالة تكون $s_{ji} = 1$، أما إذا كان المدار j من النوع s أو P، فتكون $s_{ji} = 0.85$ شرط أن يكون $n_j \doteq n_i - 1$ أما إذا

كانت n_jأصغر من $n_i - 1$ ، فتكون $s_{ji} = 1$.

لدينا في مثال ذرة الهيليوم $(1s^2)$:

$$Z^* = 2 - 0.35 = 1.65 \qquad (٦٢)$$

هذه القيمة قريبة جداً من قيمة Z التي حسبناها استناداً إلى نظرية التحول عندما درسنا ذرة الهيليوم $(Z = 27 / 16)$.

مثال آخر: لنحسب، في ذرة الكربون $(1s^2\ 2s^2\ 2p^2)$ قيمة Z^* للمدار 2p . لدينا:

$$Z_p^* = 6 - (2 \times 0.85 + 3 \times 0.35) = 3.25 \qquad (٦٣)$$

بعد تحديد المدارات وقيم n^* و Z^* المقابلة لها يمكن إجراء حساب التكاملات من الأنواع h_{ii} و J_{ij}و K_{ij}. لن ندخل هنا في تفصيلات الحساب بل سنكتفي بإعطاء بعض النتائج.

بعض التكاملات المفيدة في الحسابات الكوانتية:

نعطي في هذه الفقرة قائمة ببعض التكاملات التي يمكن استخدامها عند إجراء الحسابات الذرية الخاصة بذرات العناصر التي تحوي على الالكترونات في الطبقتين الأولى$(n = 1)$ والثانية $(n = 2)$، أي ذرات عناصر الدور الأول والثاني من الجدول الدوري للعناصر. لقد أجرينا التكاملات باستخدام مدارات سلاتر. يبين الجدول (٩) العلاقات التي تعطي هذه التكاملات بدلالة n^* و Z^*. لقد وضعنا في هذا الجدول:

$$\xi = \frac{Z^*}{n^*} \;, \quad \gamma = \frac{\xi_{1s}}{\xi_{1s} + \xi_{2s}} \;, \quad \eta = \frac{\xi_{2s}}{\xi_{1s} + \xi_{2s}}$$

الجدول (٩) : بعض التكاملات المستخدمة في الحسابات الذرية

$h_{1s\,1s} = \xi_{1s}^2 / 2 - Z\,\xi_{1s}$	$J_{2P\,2P} = \frac{4509}{11520}\,\xi \;, (2P = 2P)$
$h_{2s\,2s} = \xi_{2s}^2 / 6 - 0.5\;Z.\,\xi_{2s}$	$J_{2P\,2P'} = \frac{4023}{11520}\,\xi, (2P \neq 2P')$
$h_{2P\,2P} = \xi_{2P}^2 / 2 - 0.5\;Z\,\xi_{2P}$	$K_{1s\,2s} = 44\,\xi_{1s}\,\gamma^2\,\eta^5$
$J_{1s\,1s} = \frac{5}{8}\xi_{1s}$	$K_{1s\,2p} = \frac{28}{3}\,\xi_{1s}\,\gamma^2\eta^5$
$J_{1s\,2s} = J_{1s\,2P} = \frac{1}{2}\left[\,\xi_{2s}\left(1 - \eta^4\right) - 2\;\xi_{1s}\eta^5\right]$	$K_{2s\,2p} = \frac{185}{2304}\,\xi, \left(\xi_{2s} = \xi_{2P} = \xi\right)$
$J_{2s\,2P} = j_{\;2s\,2s} = \frac{93}{256}\,\xi \;, \left(\xi_{2P} = \xi_{2s} = \xi\right.$	$K_{2P\,2P'} = \frac{243}{11520}\,\xi \;, \;(2P \neq 2P')$

تطبيق : لنحسب طاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار.

تُعطى هذه الطاقة كما وجدنا سابقاً بالعلاقة (٥٥):

$$E = 2\,h_{1s\,1s} + J_{1s\,1s}$$

ولقد وجدنا أيضاً أن $Z_{1s}^* = 1.65$. نحسب التكاملات المطلوبة بالاستعانة بالجدول (٩)، فنجد:

$$\xi_{1s} = \frac{z^*}{n^*} = \frac{1.65}{1}$$

$$\xi_{1s} = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{1.65}{1}$$

$$h_{1s\,1s} = \frac{(1.65)^2}{2} - 2 \times 1.65 = -1.939 \text{ a. u.}$$

$$J_{1s\,1s} = \frac{5}{8} \times 1.65 = 1.031 \text{ a. u.}$$

والطاقة تساوي:

$$E = 2 \times (-1.939) + 1.031 = -2.847 \text{ a. u.}$$

$$E = -77.47 \text{ e. V.}$$

القيمة التجريبية لطاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار تساوي: ‎-79.0 e. V.‎

لنحسب كمثال آخر طاقة ذرة الهيليوم في حالة التهيج حيث يوجد الكترون في المدار 1s والكترون في المدار 2s. التشكل الالكتروني هنا هو 1s 2s . هذه هي حالة الكترونين فرديين، ويوجد أربع توزعات ممكنة لسبيني الالكترونين كما هو مبين في المخطط التالي:

	(1)	(2)	(3)	(4)
2s	↑	↓	↓	↑
1s	↑	↓	↑	↓

معينات سلاتر التي تقابل هذه الحالات الأربع هي المعينات(٢١) - (٢٤).

لنضع $\phi_1 = 1s\,\alpha$ ، $\bar{\phi}_1 = 1s\,\beta$ ، $\phi_2 = 2s\,\alpha$ و $\bar{\phi}_2 = 2s\,\beta$ نكتب المعينات المذكورة على النحو التالي:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad , \quad D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \bar{\phi}_2(1) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad , \quad D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

التراكيب الخطية من هذه العينات التي هي توابع خاصة للمؤثرات $\hat{S}^2$ و $\hat{S}_z$ هي:

$$\psi_1 = D_1 \qquad , \psi_2 = D_2$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 + D_4) \quad , \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - D_4) \quad (٦٤)$$

تشكل التوابع الثلاثة الأولى حالة ثلاثية وتقابل الحدّ ^2S والتابع الرابع يشكل حالة أحادية ويقابل الحدّ ^1S.

لنحسب طاقة الحدّ ^1S باستخدام ψ_4 وتطبيق العلاقة العامة (٣٣):

$$E(^1S) = \int \psi_4 H \psi_4 \, d\tau$$

$$= \frac{1}{2}\left[\langle D_3|H|D_3\rangle + \langle D_4|H|D_4\rangle - \langle D_3|H|D_4\rangle - \langle D_4|H|D_3\rangle\right] \quad (٦٥)$$

نبدأ بحساب $\langle D_3 |H| D_3 \rangle$ يمثل هذا التكامل طاقة التوزع (3) في المخطط السابق، أي:

$$\langle D_3 |H| D_3 \rangle = h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,2s} \quad (٦٦)$$

إذا نظرنا في التوزع (4) في المخطط السابق نستنتج أيضاً:

$$\langle D_4 |H| D_4 \rangle = h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,2s} \quad (٦٧)$$

لنحسب الآن المقدارين $\langle D_3 |H| D_4 \rangle$ و $\langle D_4 |H| D_3 \rangle$. هذان المقداران متساويان، لذا يكفي أن نحسب أحدهما. نطبق قواعد كوندون - سلاتر. يختلف D_3 عن D_4 بمدارين سبينين: $\bar{\phi}_1 \neq \phi_1$ و $\phi_2 \neq \bar{\phi}_2$ (بسبب اختلاف السبين)، لذا فإن التكاملات وحيدة الالكترون $\langle D_3 |\Sigma h(i)| D_4 \rangle$ تساوي الصفر. نطبق الآن العلاقة (٤٣) فنجد:

$$\langle D_3 |H| D_4 \rangle = \left\langle \phi_1(1)\, \bar{\phi}_1(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\phi}_2(2)\, \phi_2(2) \right\rangle$$

$$- \left\langle \phi_1(1)\, \phi_2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\phi}_1(2)\, \bar{\phi}_2(2) \right\rangle$$

إن التكامل الأول في الطرف الثاني يساوي الصفر. وبالفعل لدينا هنا:

$$\left\langle \phi_1(1)\, \bar{\phi}_1(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\phi}_2(2)\, \phi_2(2) \right\rangle = \int \int 1s(1)\, 1s(1) \frac{1}{r_{12}} \times$$

$$2s(2)\, 2s(2)\, d\,v_1\, d\,v_2 \int \alpha(1)\, \beta(1)\, d\,s_1 \int \beta(2)\, \alpha(2)\, d\,s_2$$

لكن التابعين α و β متعامدان والتكامل يساوي الصفر. أما التكامل الثاني فيختلف عن الصفر، ويساوي:

$$\left\langle \phi_1(1)\,\phi_2(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\phi}_1(2)\;\bar{\phi}_2(2) \right\rangle = \int\int 1s\,(1)\,2s\,(1)\,\frac{1}{r_{12}} \times$$

$$1s\,(2)\,2s\,(2)\,d\,v_1\,d\,v_2 \int \alpha^2\,(1)\;d\,s_1 \int \beta^2\,(2)\;d\,s_2$$

$$= \int\int 1s\,(2)\,2s\,(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,1s\,(2)\,2s\,(2)\;d\,v_1\,d\,v_2 \;= K_{12}$$

استخدمنا هنا الرمز المعطى بالعلاقة (٥١).

نستنتج إذن أن:

$$\langle D_3\,|H|\,d_4\rangle = -\,K_{1s\,2s} \qquad (٦٨)$$

نعوض الآن التكاملات (٦٦) و(٦٧) و(٦٨) في (٦٥) فنحصل على قيمة الطاقة:

$$E\,(^1S) = h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,2s} + K_{1s\,2s} \qquad (٦٩)$$

نحسب الآن طاقة الحدّ ^3S. نستخدم التابع ψ_3 الذي ينتمي إلى هذا الحدّ، فنجد:

$$E\,(^3S) = \int \psi_3\,H\,\psi_3\,d\,\tau$$

$$= \frac{1}{2}\left[\langle D_3|H|D_3\rangle + \langle D_4|H|D_4\rangle + \langle D_3|H|D_4\rangle + \langle D_4|H|D_3\rangle\right] \qquad (٧٠)$$

إن التكاملات هنا هي نفس التكاملات في (٦٥)، لذلك نستنتج مباشرة أن :

$$E\,(^3S) = h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,2s} - K_{1s\,2s} \qquad (٧١)$$

نلاحظ من (٦٩) و(٧١) أن الفرق بين طاقتي الحدين ^1S و ^3S يساوي :

$$E\,(^1S) - E\,(^3S) = 2\,K_{1s\,2s} \qquad (٧٢)$$

أي أن طاقة الحالة الأحادية أعلى من الحالة الثلاثية بمقدار $2\,K_{1s\,2s}$. هذه النتيجة عامة في الواقع. عندما يكون هناك مداران سبينيان غير مكتملين، ينشأ عنهما دائماً حالة أحادية وحالة ثلاثية الفرق بين طاقتيهما يساوي $2\,K_{12}$.

يستطيع القارئ أن يحسب الطاقة باستخدام كل من ψ_1 و ψ_2 وسيجد نفس النتيجة المعطاة في (٧١) وذلك لأن التوابع ψ_1 و ψ_2 و ψ_3 تمثل حالات تنتمي إلى الحدّ ^3S أي تمثل حالة ثلاثية ولها نفس الطاقة.

لنحسب الآن قيمة كل من $E\,(^1S)$ و $E\,(^3S)$. لنحسب Z^*_{1s} و Z^*_{2s} في التشكل 1s 2s وذلك بتطبيق قواعد سلاتر فنجد:

$$Z^*_{1s} = 2 \quad , \quad Z^*_{2s} = 2 - 0.85 = 1.15$$

$$\xi_{1s} = \frac{2}{1} = 2 \;\; , \;\; \xi_{2s} = \frac{1.15}{2} = 0.575$$

$$\gamma = \frac{\xi_{1s}}{\xi_{1s} + \xi_{2s}} = 0.77670 \;\; , \;\; \eta = \frac{\xi_{2s}}{\xi_{1s} + \xi_{2s}} = 0.20856$$

نحسب التكاملات :

$$h_{1s\,1s} = \frac{(2)^2}{2} - 2 \times 2 = -2.0 \qquad a.u\ .$$

$$h_{2s\,2s} = \frac{(0.575)^2}{6} - 0.5 \times 2 \times 0..575 = -\,0.5199 \qquad a.u\ .$$

$$J_{1s\,2s} = \frac{0.575}{2}\left(1 - \eta^4\right) - \xi_{1s}.\ \eta^5 = 0.2862 \qquad a.u\ .$$

$$K_{1s\,2s} = 44\ \xi_{1s}\ \gamma^2\ \eta^5 = 0.0210 \qquad a.u\ .$$

نعوض القيم بالتكاملات في كل من(٦٩) و(٧١) فنجد:

$E\,(^1S) = -\,2.2127\ a.\ u. = -\,60.21\ e.\ V.$

$E\,(^3S) = -2549\ a.u. = -\,61.35\ e.\ V.$

$\Delta\, E = E\,(^1S) - E\,(^3S) = 1.14\ e.\ V.$

يمثل المخطط التالي مستويات طاقة حالة استقرار وحالة تهيج ذرة الهيليوم:

شكل (١): مستويات طاقة ذرة الهيليوم في حالة الاستقرار وحالة التهيج

إن طاقة تهيج ذرة الهيليوم من حالة الاستقرار (^0S) إلى حالة التهيج الأحادية ^1S تساوي :

$$E(^1S) - E(^0S) = -60.21 - (-77.5) = 17.3\ e.V$$

اختيار الوسطاء ξ و Z^* :

إن قواعد سلاتر في تحديد قيم ξ و Z^* و n^* التي شرحناها في الفقرات السابقة، لاتستخدم كثيراً في الوقت الحاضر. إن قيم العدد الكوانتي n^* التي تستخدم حالياً هي نفس قيم العدد الكوانتي الرئيسي n . كما أن أفضل قيم لـ ξ في الحسابات الذرية تختلف قليلاً عن القيم المحسوبة استناداً إلى قواعد سلاتر. يبين الجدول لتالي بعض قيم ξ المستخدمة في الحسابات الذرية.

جدول (١٠): قيم ξ لبعض الذرات الحرة

الذرة	ξ_{1s}	ξ_{2s}	ξ_{2P}
H	1.0		
He	1.6875		
Li	2.6906	0.6396	
Be	3.6848	0.9560	
B	4.6795	1.2881	1.2107
C	5.6727	1.6083	1.5679
N	6.6651	1.9237	1.9170
O	7.6579	2.2458	2.2266
F	8.6501	2.5638	2.5500
Ne	9.6421	2.8792	2.8792

بعض خصائص الذرات:

حجم المدار الذري: من الصعب تعريف حجم المدار الذري لأن التابع $\psi_{n\ell m}$ (شبه الهيدروجيني أو تابع سلاتر) الذي يمثل المدار تتقارب قيمته من الصفر على بعد r قدره اللانهاية من النواة. لكن كثافة احتمال وجود الالكترون على بعد r من النواة تبلغ نهاية عظمى كبرى ثم تتناقص بسرعة كبيرة لتبلغ الصفر عملياً على مسافة محدودة من النواة. يمكننا أن نكون فكرة عن حجم المدار من خلال حساب القيمة المتوسطة لبعد الالكترون عن النواة، أي $\langle r \rangle$، أو من خلال حساب قيمة r التي تقابل القيمة العظمى لكثافة الاحتمال $(r^2 R^2)$، ندعو هذه القيمة r_{max}.

لنحسب$\langle r \rangle$ باستخدام دستور القيمة المتوسطة، فنجد في الإحداثيات القطبية:

$$<r> = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi^* \, r \, \psi \, r^2 \, d r \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

$$= \int_0^\infty R^2 r^3 \, d r \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y(\theta, \phi) \sin\theta \, d\phi$$

$$= \int_0^\infty R^2 r^3 \, d r \qquad (٧٣)$$

حيث وضعنا $\psi = R(r)\, Y(\theta, \phi)$، واستفدنا من كون التوابع التوافقية الكروية$Y(\theta, \phi)$ منظمة. إذا استخدمنا توابع سلاتر في التكامل (٧٣) نصل إلى النتيجة التالية:

$$<r> = \frac{(2n^* + 1)\, n^*}{2Z^*} \qquad (٧٤)$$

تبين هذه العلاقة أن حجم المدار يزداد مع زيادة العدد n^* وينقص مع ازدياد Z^*. عند الانتقال من عنصر لعنصر في الجدول الدوري للعناصر، تزداد قيمة Z (وبالتالي قيمة Z^*). لذلك فإن حجم المدار المقابل لقيمة معينة لـ n^* يتناقص. فالمدارات إذن تتناقص حجومها كلما ازداد العدد الذري للعنصر. أما في العنصر الواحد ،فيزداد حجم المدار كلما ازدادت رتبة هذا المدار أي قيمة n.

لنحسب الآن القيمة r_{max} التي تقابل القيمة العظمى لكثافة الاحتمال $r^2 R^2$. نشتق هذا المقدار ونجعل المشتق مساوياً للصفر فنحصل على قيمة r_{max}.

إذا استخدمنا مدارات سلاتر نجد:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 R^2\right) = \frac{d}{dr}\left(r^2 \times r^{2n^*-2} \times e^{-2Z^* r/n^*}\right)$$

$$= \left(2n^* \times r^{2n^*-1} - \frac{2Z^*}{n^*} r^{2n^*}\right) e^{-2Z^* r/n^*} \qquad (٧٥)$$

إذا جعلنا المشتق مساوياً للصفر، نحصل على مايلي:

$$r_{max} = \frac{n^{*2}}{Z^*} \qquad (٧٦)$$

إن قيمة r_{max} أصغر من $\langle r \rangle$ (قارن مع ٧٤)، لكن المقدارين يقتربان أحدهما من الآخر عندما تصبح n^* كبيرة بالنسبة للواحد. يبين الجدول (١١) قيم $\langle r \rangle$ و r_{max} للمدارات الخارجية لبعض العناصر:

الجدول (١١): القيمة المتوسطة $< r >$ و r_{max} في بعض الذرات

العنصر	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Z^*	1.3	1.95	2.6	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85
$< r >, a_0$	3.85	2.56	1.92	1.54	1.28	1.10	0.96	0.86
r_{max}, a_0	3.08	2.05	1.54	1.23	1.03	0.88	0.77	0.68

إذا اعتبرنا أن حجم المدار الخارجي في الذرة يساوي حجم الذرة، نرى من الجدول السابق أن حجم الذرة يتناقص مع زيادة العدد الذري Z لأن n هنا ثابتة $(n = 2)$ في هذه الذرات . إذا انتقلنا الآن، في الجدول الدوري إلى عناصر الدور الثالث الذي يبدأ بعنصر الصوديوم $(n = 3)$ ، نجد أن حجم الذرة يزداد $(< r > = 4.77)$ و لكن عندما ننتقل من عنصر الصوديوم إلى سائر العناصر في الدور الثالث نجد أن حجم الذرة يتناقص بسبب تزايد Z (وثبات n). هذه النتيجة تعني أن حجم الذرة يزداد عندما نهبط من عنصر لآخر في زمرة من العناصر في الجدول الدوري بسبب زيادة n. لكن الحجم يتناقص عندما ننتقل من عنصر لآخر داخل دور، وذلك بسبب تزايد Z.

طاقة التأين (Ionization energy) :

عندما تفقد الذرة الكتروناً تتحول إلى أيون (أو شاردة) موجب. يتطلب اقتلاع الكترون من الذرة صرف طاقة، تُدعى طاقة التأين. إن طاقة التأين هذه

تساوي إلى الفرق بين طاقة الذرة المعتدلة (في الحالة الغازية) وطاقة الأيون الناتج:

$$I = E^{+} - E^{\circ} \qquad (٧٧)$$

حيث I هي طاقة التأين، و E^{+} طاقة الأيون الناتج و E° طاقة الذرة المعتدلة. يمكن حساب E° و E^{+} بالطرق التي ذكرناها. لننظر مثلاً في تأين ذرة الليثيوم. إن حالة الاستقرار في هذه الذرة هي ثنائية doublet ويمكن تمثيلها بالمخطط التالي:

↑ 2s

↑↓ 1s

وطاقة هذه الذرة هي:

$$E^{\circ} = 2\,h_{1s\,1s} + h_{2s\,2s} + J_{1s\,1s} + 2\,J_{1s\,2s} - K_{1s\,2s} \qquad (٧٨)$$

أما الأيون الناتج عن تأين ذرة الليثيوم فيمكن تمثيل حالته بالمخطط التالي:

↑↓ 1s

وطاقته هي:

$$E^{+} = 2\,h_{1s\,1s} + J_{1s\,1s} \qquad (٧٩)$$

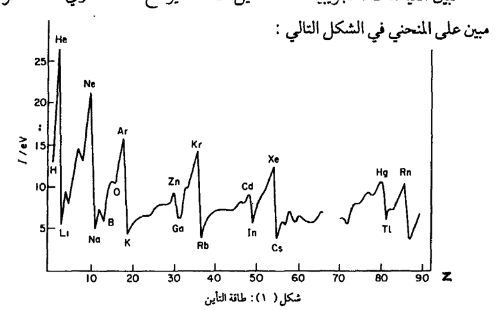
إن الشحنة الفعالة Z^{*} في الذرة المعتدلة تختلف عنها في الأيون في الحالة العامة، لذلك فإن التكاملات مثل $h_{1s\,1s}$ و $J_{1s\,1s}$ و $J_{1s\,2s}$ قد لايكون لها نفس القيم في الذرة وفي الأيون. لكن إذا أهملنا تغيرات Z^{*} بسبب التأين وحسبنا طاقة تأين الليثيوم باستخدام العلاقة (٧٧) نجد:

$$I = E^{+} - E^{\circ} = -\left(h_{2s\,2s} + 2\,J_{1s\,2s} - K_{1s\,2s} \right) \quad (٨٠)$$

إن I مقدار موجب عادة لأن $E^{\circ} < E^{+}$ (جبرياً). إذا استخدمنا مدارات سلاتر وحسبنا التكاملات الضرورية في (٨٠) نجد في نهاية الأمر أن:

$I = 7.45eV$. إن القيمة المقاسة بالتجربة تساوي إلى 5.39 eV.

تبين القياسات التجريبية لطاقة التأين أن I تتغير مع العدد الذري Z كما هو مبين على المنحني في الشكل التالي :



شكل (١): طاقة التأين

تشكل طاقة تأين ذرات الغازات النادرة نهايات عظمى في المنحني، بينما تقع طاقة تأين ذرات المعادن (الفلزات) القلوية في النهايات الصغرى. (بيّن كيف يمكن تعليل ذلك استناداً إلى الحجب الالكتروني).

الألفة الالكترونية (electron affinity):

إن الألفة الالكترونية (A) لذرة هي الطاقة التي تنتج عندما ينضاف الكترون (سرعته صفر) إلى الذرة مؤدياً إلى تشكل أيون سالب في الحالة الغازية. تحسب

الألفة الالكترونية A باستخدام العلاقة التالية :

$$A = E^{\circ} - E^{-} \qquad (٨١)$$

حيث E° طاقة الذرة المعتدلة، وE^{-} طاقة الأيون السالب. إن قيمة A المحسوبة هي في الحالة العامة مقدار موجب (لأن $E' < E^{\circ}$ جبرياً). من الصعب قياس A تجريبياً استناداً إلى دراسة الطيوف (كما هو الحال في قياس طاقة التأين I). ولكن نستنتج قيم A من القياسات المتعلقة بتجارب التقاط الالكترونات (electron attachment) . بعض الأيو نات السالبة ليست مستقرة لذلك تكون قيمة A في هذه الحالة سالبة، أي تكون الذرة المعتدلة أكثر استقراراً ($E^{\circ} < E'$).

الكهرسلبية (electronegativity):

يلعب مفهوم الكهرسلبية(أو السالبية الكهربية) دوراً هاماً في إيضاح كيفية تشكل الروابط الكيميائية بين الذرات بشكل مبسط . هناك عدة مقاييس (أو سلالم scales) للكهرسلبية، لكن الأكثر شيوعاً بينها هو الذي يعتمد على تعريف الكهرسلبية بالعلاقة التالية (التي اقترحها Mulliken) :

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A) \qquad (٨٢)$$

أي أن الكهرسلبية هي نصف مجموع طاقة التأين والألفة الالكترونية للذرة. عندما ترتبط ذرتان إحداهما بالأخرى برابطة كيميائية فإن الذرة ذات الكهرسلبية الأكبر تسحب الكترونات الرابطة إلى طرفها مما يؤدي إلى تشكل رابطة قطبية أو أيونية.

يبين الجدول (١٢) قيم الكهرسلبية لبعض العناصر المحسوبة بالعلاقة (٨٢).

إن أكثر العناصر المعروفة كهرسلبية هو عنصر الفلور F .

الجدول (١٢) : كهرسلبية بعض العناصر

H	Li	Be	B	C	N	O	F
7.17	3.0	4.5	4.3	6.26	7.4	7.54	10.43
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ci
	2.8	4.1	3.5	4.8	5.9	6.21	8.31

قيمة التكافؤ في الذرة (Valence) :

يتحدد تكافؤ الذرة بعدد الالكترونات الفردية في الطبقة الالكترونية الخارجية (وماقبل الخارجية كما هي الحال في العناصر الانتقالية)، كما يتحدد أيضاً بوجود مدارات خالية في الطبقة الخارجية للذرة (كما هي الحال عند تشكل الروابط التناسقية coorrdinate bond) .

يساوي تكافؤ الذرة في الروابط المشاركة (covalent bond) عدد الالكترونات الفردية. في ذرة الكربون مثلاً، ($1s^2\ 2s^2\ 2P^2$)، يوجد الكترونان فرديان، والتكافؤ يساوي 2. لكن ذرة الكاربون تتهيج أثناء التفاعلات الكيميائية ويصبح تشكلها كما يلي: $1s^2\ 2s\ 2P^3$.

ويصبح تكافؤها أربعة نظراً لوجود أربعة الكترونات فردية في هذا التشكل. تأتي طاقة التهيج اللازمة لذرة الكربون من طاقة التفاعل الكيميائي الذي تدخل فيه

الذرة عند تشكل الرابطة .

التأثير المتبادل بين السبين والعزم الزاوي المداري:

ذكرنا فيما سبق أنه ينشأ عن تشكل الكتروني ما للذرة عدد من الحدود ويتميز الحدّ بقيمة العدد الكوانتي L المتعلق بالعزم الزاوي المداري الكلي (أو الحاصل)، وبقيمة العدد الكوانتي S المتعلق بالعزم السبيني الكلي للالكترونات في الذرة. ذكرنا أيضاً أن طاقة الحدّ تتعلق بهذين العددين، وأن جميع الحالات الكوانتية التي تنتمي إلى نفس الحدّ لها نفس الطاقة. لقد أهملنا في دراستنا السابقة للحدود التأثير المتبادل بين العزم الزاوي المداري والسبين. لقد اعتبرنا أن القوى التي تؤثر بها الالكترونات في بعضها البعض هي القوى الكولومية. هذا يعني أننا اعتبرنا الطاقة الداخلية للذرة مكونة من الطاقة الحركية للالكترونات والطاقة الكولومية التي تنتج عن جذب النواة للالكترونات وعن تدافع الالكترونات فيما بينها. توجد في الواقع قوى أخرى بين الالكترونات تنتج عن الحقول المغناطيسية الناتجة عن حركاتها. فالالكترون في حركته في مداره يشبه تياراً كهربائيا، والتيار الكهربائي كما هو معلوم يولد حقلاً مغناطيسياً. يكافئ الالكترون المتحرك مغناطيساً صغيراً له عزم مغناطيسي. يتناسب العزم المغناطيسي مع العزم الزاوي. يوجد للالكترون في الواقع عزمان مغناطيسيان، أحدهما ينتج عن اللف الذاتي، أي عن دوران الالكترون حول نفسه، وهو يتناسب مع سبين الالكترون، والآخر ينتج عن حركة الالكترون في مداره وهو يتناسب مع عزمه الزاوي المداري. تؤثر العزوم المغناطيسية للالكترونات في بعضها البعض بقوى مغناطيسية، وينشأ عن هذا التأثير طاقة كامنة(potential energy) تضاف إلى الطاقة الكامنة الكولومية. تتعلق

الطاقة الكامنة المغناطيسية، الناتجة عن التأثير المتبادل بين العزوم المغناطيسية للالكترونات بحجم الذرة وعدد الالكترونات فيها. تكون هذه الطاقة صغيرة بالمقارنة مع الطاقة الكولومية في الذرات الصغيرة نسبياً، ولكنها تكون كبيرة وهامة في الذرات الكبيرة الحاوية على عدد كبير من الالكترونات، وفي هذه الحالة لابد من أخذها بعين الاعتبار عند دراسة مستويات طاقة الذرة.

يدعى التأثير المتبادل بين العزوم المغناطيسية للالكترونات: التأثير بين السبين والمدار أو spin-orbit interaction وتدعى الطاقة الكامنة الناتجة عن هذا التأثير: طاقة التأثير بين السبين والمدار. تتعلق قيمة هذه الطاقة باتجاهات العزوم المغناطيسية للالكترونات بالنسبة إلى بعضها البعض. هذا يعني أن الطاقة الكلية للذرة تتعلق ليس فقط بالعددين L و S الذين يتعلقان بطولي العزم الزاوي الكلي والعزم السبيني الكلي، بل أيضاً باتجاهيهما النسبيين، أي هي تتعلق بمركبات هذين المتجهين. نستنتج إذن أن الحالات الكوانتية التي تنتمي لحدّ معين قد تختلف طاقاتها عن بعضها البعض وفق اختلاف العددين M و M_s. تكون هذه الاختلافات صغيرة ومهملة في الذرات الصغيرة ولكنها تصبح كبيرة وهامة في الذرات الثقيلة. تتعلق طاقة الحالة الكوانتية للذرة في الواقع بمحصلة العزوم الزاوية المدارية والسبينات. هناك طريقتان لإيجاد هذه المحصلة سنشرحهما بإيجاز فيما يلي:

تطبق الطريقة الأولى (المسماة طريقة رسل - سوندرز) في الذرات الخفيفة حيث تكون طاقة التأثير بين السبين والمدار صغيرة بالمقارنة مع الطاقة الكولومية. إن المحصلة العامة، $\vec{J}$ ، للعزوم في هذه الطريقة هي محصلة المتجهين $\vec{L}$ و $\vec{S}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \qquad (٨٣)$$

يعطى طول المتجه $\vec{J}$ بالعلاقة التالية:

$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \qquad (٨٤)$$

حيث J عدد يدعى العدد الكوانتي للمحصلة العامة للعزوم الزاوية. يأخذ هذا العدد القيم التالية:

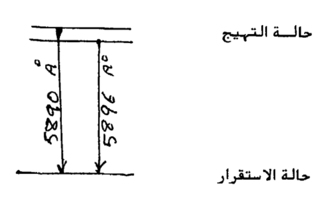
$$J = L + S \ , \ L + S - 1 \ , \dots , \ |L - S| \qquad (٨٥)$$

حيث يشير المقدار $|L - S|$ إلى القيمة المطلقة لـ $(L - S)$. إذا كان $L \geq S$ يأخذ العدد J جميع القيم المحصورة بين L+S و L-S، وعددها (2 S+1) قيمة. أما إذا كان $L < S$ فيأخذ J القيم المحصورة بين S+L و S-L وعددها (2 L+1) قيمة. تتعلق الطاقة بقيمة العدد J. هذا يعني أن كل حدّ يحوي في الواقع عدداً من مستويات الطاقة القريبة من بعضها البعض. يساوي هذا العدد (2 S+1) إذا كان $L \geq S$، ويساوي (2 L+1) إذا كان $L < S$.

مثال: إذا كان $L = 0$ و $S = 1$ يكون الحدّ هو ^3S، والعدد J يأخذ قيمة واحدة هي $J = 1$. هذا يعني أن الحدّ ^3S يحوي مستوى طاقة واحداً. يرمز لمستوي الطاقة بنفس رمز الحدّ وإلى جانبه في الزاوية اليمنى السفلى قيمة J، أي هنا: $^3S_1$.

مثال آخر: إذا كان $L = 1$ و $S = 1/2$ يأخذ العدد J القيم التالية: 1/2، $J = 3/2$، هذا يعني أن الحد ^2P فيه مستويان للطاقة هما $^2P_{3/2}$ و $^2P_{1/2}$. ينطبق هذا المثال على ذرة الصوديوم. إن التشكل الالكتروني في حالة التهيج لهذه الذرة هو $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p$. إن قيمة L في هذا التشكل تساوي $L = 1$، والحدّ الناتج هو ^2P الذي يحوي كما ذكرنا مستويين للطاقة. يقال أن الحدّ ^2P ينشطر إلى مستويين (قريبين من بعضهما) وهذا هو سبب كون الخط الطيفي الأصفر في طيف

إصدر الصوديوم، والذي يعرف بالخط D، مؤلفاً من خطين. تدعى الخطوط الطيفية الناتجة عن انشطار الحدود بسبب التأثير السبيني - المداري: البنية الطيفية الناعمة(fine structrure). يُبين الشكل التالي مستويات الطاقة المقابلة للبنية الناعمة للخط D في طيف إصدار الصوديوم.



الشكل (٣): البنية الناعمة لخط الصوديوم D

الطريقة الثانية في إيجاد محصلة العزوم الزاوية $\vec{J}$ تطبق في الذرات ذات العدد الذري الكبير، وتدعى طريقة تزاوج j مع j أو (j-j coupling). نأخذ في هذه الطريقة كل الكترون على حدة فنوجد محصلة عزمه الزاوي المداري $\vec{\ell}$ مع سبينه $\vec{s}$:

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s} \qquad (٨٦)$$

نوجد بعد ذلك محصلة المتجهات $\vec{j}$ فنحصل على $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^{n} \vec{j_i} \qquad (٨٧)$$

نذكر أخيراً أنه إذا كان للنواة عزم زاوي I لايساوي الصفر، يكون العزم الزاوي العام للذرة محصلة العزمين $\vec{J}$ و $\vec{I}$ ونكتب:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \qquad (٨٨)$$

يعطى طول العزم $\vec{F}$ بالعلاقة:

$$\left|\vec{F}\right| = \sqrt{F(F+1)}\,.\,\hbar \qquad (٨٩)$$

تتعلق طاقة الذرة في هذه الحالة بالعدد F . هذا يعني أن كل قيمة لـ J يمكن أن تقابل عدة قيم لـ F، وهذا يؤدي إلى انشطار المستويات في الحدّ الواحد إلى مستويات فرعية أخرى تشكل مايسمى بالبنية فوق الناعمة أو(hyperfine structure) .

أسئلة وتمارين للفصل الثامن:

١- اشرح ماهو نموذج الالكترونات المستقلة في الذرات؟ .

٢- رتّب المدارات الذرية شبه الهيدروجينية حسب طاقتها المتزايدة (مبتدئاً بالمدار 1s).

٣- اكتب التشكلات الالكترونية لذرة النيتروجين (N) وذرة الأوكسجين (O) .

٤- عرّف ماهو المقصود بالتعابير التالية: الحدّ (term) والحالة (state) والتعدد (multiplicity).

٥- أوجد الحدود الناتجة عن التشكل $1s^2\ 2s$ لذرة الليثيوم.

[الجواب: حدّ من النوع ^2S، حيث $2S + 1 = 1$].

٦- أوجد الحدود الناتجة عن التشكل $1s^2\ 2s^2$ لذرة البيريليوم Be.

[الجواب: حدّ من النوع ^1S].

٧- تمثل حالة الاستقرار لذرة النيتروجين بالمخطط التالي.

(مدارات 2 P) ↑ ↑ ↑

2s ↑↓

1s ↑↓

ماهو نوع هذه الحالة (أي هل هي من النوع S أو P أو D . . .) وماهو تعددها (أي ماهي قيمة (2 S+1))؟ .

[الجواب : ^4S ، انظر في التمرين ٩].

٨- نرمز ، في المخططات التالية ، إلى المدار الذري الأدنى طاقة بالرمز (1) وللمدار الأعلى بالرمز (2). اكتب العلاقة التي تعطي طاقة جملة الالكترونات في كل مخطط من المخططات g, f, e, d, c, b, a التالية :

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	
2	↑	↑		↑↓	↑	↑↓	↑↓	2
1	↑	↓	↑↓		↑↓	↑	↑↓	1

الجواب :

a. $h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12}$

b. $h_{11} + h_{22} + J_{12}$

c. $2h_{11} + J_{11}$

d. $2h_{22} + J_{22}$

e. $2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$

f. $2h_{22} + h_{11} + J_{22} + 2J_{12} - K_{12}$

g. $2h_{11} + 2h_{22} + J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}$

٩- اكتب العلاقة التي تعطي طاقة ذرة النيتروجين في حالة الاستقرار. استعن بالسؤال (٧).

تمارين تطبيقية:

١- احسب طاقة تأين كل من ذرة الكاربون وذرة النيتروجين.

٢- احسب قيمة < r > لكل من ذرة الكاربون وذرة النيتروجين.

٣- احسب قيمة الألفة الالكترونية لذرة الليثيوم، بفرض أن الأيون السالب الناتج له التشكل التالي $1s^2\ 2s^2$.

٤- احسب الفرق بين قيمتي < r > لذرة الليثيوم المعتدلة والأيون السالب $\bar{Li}$ (انظر في التمرين السابق).

٥- احسب الفرق بين طاقة الحالة ^3P وطاقة الحالة ^1D في ذرة الكاربون.

٦- أوجد الحدود التي تنتج عن التشكل $1s^2\ 2s^2\ 2P^2$ لذرة النيتروجين ثم احسب فروق الطاقة بين هذه الحدود.

٧- احسب طاقة التأين، والألفة الالكترونية والكهرسلبية لذرة الكاربون.

٨- أ - أوجد الحدود التي تنتج عن التشكل التالي لذرة الكاربون المتهيجة:

$$1s^2\ 2s^1\ 2P^3$$

ب - ماهي طاقة كل حد من هذه الحدود؟.

جـ - ماهي الطاقة اللازمة لتهييج ذرة الكاربون المستقرة (في الحالة ^3P) إلى حالة التهيج الأولى؟.

٩- إن تشكل ذرة النيتروجين هو $1s^2\ 2s^2\ 2P^3$ ، أوجد الحدود الناتجة عن هذا التشكل، والحالات الكوانتية التي تنتمي لكل حد. ماهي حالة الاستقرار لذرة النيتروجين؟.

[الجواب: يبين الجدول (١٣) التوزعات المحتملة لثلاثة الكترونات على المدارات السبينية 2P وقيم $M = \Sigma m$ و $M_s = \Sigma m_s$ المقابلة لكل توزع. القيمة $M = 2$ تعني وجود حد من النوع D، وهو يظهر مع القيمة $M_s = 1/2$ وكذلك $M_s = -1/2$ ، هذا يعني أن $S = 1/2$ وعدد الحالات الكوانتية من النوع D هو: $(2S + 1)\ (2L + 1)$ وهي الحالات المؤشر إلى

جانبها بالإشارة √ في الجدول (١٣). يظهر في الحالات الباقية $M = 1$ مع

$M_s = 1/2$ و $M_s = -1/2$ وهذا يعني $L = 1$، $S = 1/2$ والحد المقابل هو P.

عدد الحالات $(2S + 1)(2L + 1)$ وهي الحالات المؤشر إلى جانبها بالإشارة × في الجدول (١٣). أما الحالات الباقية فتنتمي إلى الحدّ S.

الخلاصة: الحدود هي ^2D ويشتمل على عشر حالات و ^2P ويشتمل على ست حالات، و ^4S ويشتمل على أربع حالات. إن حالة الاستقرار تقابل الحدّ الأكثر تعدداً وبالتالي: ^4S].

الجدول (١٣) : التوزعات المحتملة لثلاثة الكترونات على المدارات 2P

(عدد المدارات السبينية ستة)

$2P_1$	$\overline{2P_1}$	$2P_0$	$\overline{2P_0}$	$2P_{-1}$	$\overline{2P_{-1}}$	$M=\Sigma m$	$M_S=\Sigma m_S$	
1	1	1				2	1/2	√
1	1		1			2	−1/2	√
1	1			1		1	1/2	√
1	1				1	1	−1/2	√
1		1	1			1	1/2	×
1		1		1		0	3/2	□
1		1			1	0	1/2	√
1			1	1		0	1/2	×
1			1		1	0	−1/2	√
1				1	1	−1	1/2	√
	1	1	1			1	−1/2	×
	1	1		1		0	1/2	□
	1	1			1	0	−1/2	×
	1		1	1		0	−1/2	□
	1		1		1	0	−3/2	□
	1			1	1	−1	−1/2	√
		1	1	1		−1	1/2	×
		1	1		1	−1	−1/2	×
		1		1	1	−2	1/2	√
			1	1	1	−2	−1/2	√

ملاحظة : الخط فوق رمز المدار، مثل $\overline{2P_1}$ يعني سبين بيتا ، والرقم في الزاوية السفلى اليمنى من الرمز هو قيمة m للمدار .

الفصل التاسع

الجزيئات ثنائية الذرة

الهدف من دراسة هذا الفصل

١- أن يعرف الطالب أن دراسة الجزيئات تتطلب افتراض إمكانية فصل حركات النوى عن حركات الالكترونات (تقريب بورن - أوبنهايمر).

٢- أن يعرف الطالب الخصائص الأساسية للمدارات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة، المتجانسة واللامتجانسة.

٣- أن يعرف مبدأ طريقة التركيب الخطّي للمدارات الذرية في إيجاد المدارات الجزيئية.

٤- أن يتعلم الرموز المستخدمة في تسمية المدارات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة، وفي تسمية توابع الموجة الكلية، وتسمية الحدود.

٥- يجب أن يدرك الطالب أهمية تكامل التغطية، ليس فقط في الحسابات، بل في معرفة خصائص المدارات الجزيئية وتحديد المدارات الذرية التي تدخل في تركيبها.

٦- يجب أن يصبح الطالب قادراً في نهاية الفصل على كتابة توابع الموجة للجزيئات ثنائية الذرة المكونة من الذرات في الدور الأول والثاني من الجدول الدوري، وأن يكتب العلاقات التي تسمح بحساب طاقة التأين وطاقة التهيج، وأن يعلم المعاني الفيزيائية التي تتضمنها التكاملات المختلفة.

٧- يجب أن يتعلم الطالب معني قوة الرابطة ورتبة الرابطة وعلاقتهما ببعضهما البعض، وعلاقتهما بالبنية الالكترونية للجزيء.

مقدمة:

يتألف الجزيء ثنائي الذرة من وجهة النظر الكيميائية من اتحاد ذرتين حيث ترتبط أحداهما بالأخرى برابطة بسيطة أو مضاعفة تدعى الرابطة الكيميائية. إن اتحاد ذرتين لتشكيل جزيء مستقر مثل H_2 و O_2 و Hcl هو عملية ناشرة للحرارة. نستنتج إذن أن الطاقة الداخلية للجزيء الناتج أقل من مجموع طاقتي الذرتين قبل اتحادهما. تتألف الطاقة الداخلية لجزيء ما في الحالة العامة من مجموع ثلاثة أنواع من الطاقة: الطاقة الالكترونية وهي ناتجة عن حركة الالكترونات حول النوى داخل الجزيء، والطاقة الاهتزازية الناتجة عن الحركة الاهتزازية للنوى في الجزيء حول مواضع توازنها، والطاقة الدورانية الناتجة عن الحركة الدورانية للجزيء كله حول مركز ثقله. أما طاقة الجزيء الحركية الناتجة عن الحركة الانسحابية (أو الانتقالية) لمركز ثقله في الفضاء فلا تحسب من الطاقة الداخلية للجزيء، لذلك سنغض النظر عنها. سنبحث فيما يلي في كيفية تعيين هذه الطاقات في جزيء ثنائي الذرة، وسنبدأ بدراسة حركة الالكترونات حول النوى وكيفية توزعها على مدارات ندعوها المدارات الجزيئية، وذلك بالمقابلة مع المدارات الذرية، مثل المدارات شبه الهيدروجينية أو مدارات سلاتر. من المفيد أن نذكر أنه ليست هناك أشكال موحدة للمدارات الجزيئية نجدها في جميع الجزيئات على اختلاف أنواعها. إن المدارات التي نتكلم عنها عادة، حتى في الجزيء الواحد تتعلق بالطريقة الرياضية التي نتبعها في حل معادلة شرودنغر وبطبيعة التقريب الذي نلجأ إليه للتغلب على الصعوبات الرياضية التي نواجهها. لذلك فإن أشكال المدارات تختلف بعض الاختلاف وفقاً للأسلوب الرياضي المتبع في إيجادها. يكون مستوى التقريب مقبولاً بقدر ماتكون المعلومات التي نحصل عليها من المدارات

الناتجة عنه مطابقة أو قريبة من الخصائص التجريبية للجزيئات المدروسة. أضف إلى ذلك أن المدارات الجزيئية تختلف من مركب لآخر باختلاف تركيب هذا المركب وشكله الهندسي علماً بأنه يمكن نظرياً استنتاج الشكل الهندسي الذي يوافق حالة استقرار المركب المدروس.

تقريب بورن – أوبنهايمر:

يُعتبر الجزيء من وجه نظر كيمياء الكم جملة (نظاماً) من النوى والالكترونات تتحرك في الفضاء، ويوجد فيما بينها تأثيرات متبادلة. يتعلق الهاملتوني كما نعلم بالطاقة الحركية لجميع الجسيمات في الجملة، أي الالكترونات والنوى على السواء، كما يتعلق بطاقتها الكامنة (طاقة الوضع الكولومية) الناتجة عن القوى الكولومية التي تؤثر فيما بينها. لذلك فإن معادلة شرودنغر في هذه الحالة معقدة وإيجاد حلولها فيه صعوبات جمة ولابد من اتباع طرق تقريبية في هذا المجال.

إن الالكترونات خفيفة وسريعة الحركة، بينما النوى ثقيلة وبطيئة الحركة نسبياً وهي أبطأ من الالكترونات بكثير، يمكننا لهذا السبب أن نعتبر النوى ساكنة أثناء حسابنا لتوابع الموجة. بمعنى آخر، يمكننا أن نفصل حركة الالكترونات عن حركة النوى وأن نعتبر زيادة على ذلك أن النوى تشغل أماكن معينة في الفضاء شبه ثابتة أو مستقرة (بغض النظر عن الحركة الاهتزازية البطيئة نسبياً)، بينما تتحرك الالكترونات بسرعة كبيرة في جميع النواحي الممكنة. يُدعى هذا التقريب: تقريب بورن – أوبنهايمر.

سنشرح هذا التقريب فيما يلي بشيء من التفصيل. لنرمز إلى النوى في الجزيء بالرموز a, b ...، وإلى الالكترونات بـ i, j ...، إن هامتلوني الجزيء هو:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a \frac{1}{M_a}\nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \sum_a\sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

M_a هي كتلة النواة a، و m كتلة الالكترون. يمثل الحد الأول الطاقة الحركية للنوى، والحد الثاني يمثل الطاقة الحركية للالكترونات. أما الحدّ الثالث فهو الطاقة الكولومية الناتجة عن تدافع النوى فيما بينها، حيث R_{ab} المسافة بين النواتين a و b، والحدّ الرابع يمثل طاقة التجاذب الكولومية بين الالكترونات والنوى، والحدّ الأخير يمثل طاقة التدافع بين الالكترونات. عندما ندرس حركة الالكترونات في الجزيء نعتبر النوى ثابتة في مكانها نظراً لأنها بطيئة الحركة بالمقارنة مع الالكترونات السريعة. هذا يعني أننا نعتبر الطاقة الحركية للنوى مساوية للصفر، كما نعتبر المسافات R_{ab} بين النوى بمثابة وسطاء، ونكتب الهاملتوني على النحو التالي:

$$H = H_{el} + V$$

حيث وضعنا:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_a\sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V = \sum_a\sum_{b>a}\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}$$

يدعى H_{el} الهاملتوني الالكتروني وهو يمثل طاقة الالكترونات التي تتحرك

في حقل النوى، بينما V هو الطاقة الكولومية الناتجة عن تدافع النوى. تتعلق قيمة V بإحداثيات النوى وهي مستقلة عن حركة الالكترونات، لذلك يمكن اعتبارها ثابتة من أجل تشكل هندسي معين للنوى في الجزيء. نكتب معادلة شرودنغر الآن كما يلي:

$$(H_{el} + V)\, \psi_{el} = E_{el}\, \psi_{el}$$

حيث H_{el} هي طاقة الالكترونات و ψ_{el} تابع موجة الالكترونات. يتعلق كل من H_{el} و ψ_{el} بالمسافات بين النوى، R_{ab}، لذلك هناك مجموعة حلول للمعادلة السابقة لكل تشكل هندسي معين للجزيء.

يمكننا، من حيث المبدأ، دراسة حركة النوى في الجزيء بعد إيجاد جميع حلول معادلة شرودنغر السابقة الخاصة بحركة الالكترونات، ومعرفة كيف تتغير الطاقة الالكترونية E_{el} بدلالة المسافات بين النوى R_{ab}. إن معادلة شرودنغر لحركة النوى تكتب على النحو التالي (استناداً إلى تقريب بورن - أوبنهايمر):

$$H_N\, \psi_N = E_T\, \psi_N$$

حيث الهاملتوني الخاص بحركة النوى هو:

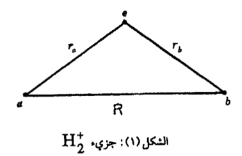
$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + E_{el}$$

أما E_T فهي الطاقة الكلية للجزيء. نلاحظ في العلاقة الأخيرة أن الطاقة الالكترونية E_{el} تلعب دور الطاقة الكامنة (potential energy) في حركة النوى، وهي تابع (دالة) لإحداثيات النوى.

سنرمز في الفقرات التالية إلى الطاقة الالكترونية وتوابع الموجة الالكترونية بـ E وψ على التوالي للتبسيط.

دراسة البنية الالكترونية للأيون H_2^+:

إن أبسط جزيء في الطبيعة هو الجزيء الأيوني H_2^+، وهو عبارة عن جزيء هيدروجيني فقد الكتروناً وبقي فيه نواتان (بروتونان) والكترون واحد، كما هو مبين في الشكل (١).



الشكل (١): جزيء H_2^+

إن المؤثر الهاملتوني لهذا الجزيء، استناداً إلى تقريب بورن - أوبنهايمر هو في جملة الواحدات الذرية، كما يلي:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \qquad (١)$$

نعتبر R المسافة بين النواتين a و b وسيطاً. إن معادلة شرودنغر لهذا الجزيء تصبح استناداً إلى ذلك على الشكل التالي:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi(1, R) = E\,\psi(1, R) \qquad (٢)$$

حيث يشير الرقم 1 في ψ (1, R) إلى إحداثيات الالكترون و R إلى المسافة بين a و b . تتعلق الطاقة E هنا بالوسيط R أيضاً.

يمكن اتباع عدة طرق لإيجاد حلول للمعادلة (٢) وسنذكر بعضها فيما يلي:

إن الطريقة التي سنتكلم عنها أولاً هي الطريقة الدقيقة رياضياً، إلا أنها تتطلب إيجاد الحلول بشكل عددي، لأنه لايمكن التعبير عن هذه الحلول بشكل توابع رياضية محددة الشكل. تعطى الحلول على شكل جداول تحوي قيم التوابع في نقاط مختلفة من الفضاء حول النواتين في الجزيء.

يمكن استنتاج خصائص الحلول العددية ومعرفة أشكال المدارات من الجداول العددية نفسها. سنكتفي هنا بإعطاء وصف لهذه الطريقة دون الدخول في التفصيلات الرياضية لأننا لن نستخدم هذه الطريقة في الجزيئات الأخرى. لكن النتائج التي تؤدي إليها هامة جداً ويمكن تعميمها. فالجزيء H_2^+ يلعب دوراً هاماً في دراسة الجزيئات مثل الدور الذي تلعبه ذرة الهيدروجين بالنسبة للذرات متعددة الالكترونات.

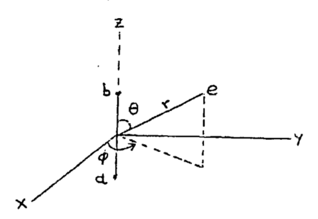
تقوم الطريقة التي نحن في صدد الحديث عنها على تغيير المتحولات r_a و r_b شكل (١) على النحو التالي:

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad , \quad \upsilon = \frac{r_a - r_b}{R} \qquad (٣)$$

وإستخدام المتحول القطبي ϕ . يبين الشكل (٢) إحداثيات الالكترون (r, θ, ϕ) بالنسبة لجملة مركزها ينطبق على منتصف المسافة بين النواتين a و b، ولكن يمكننا أن نستخدم المتحولات (μ, υ, ϕ) لتحديد موقع الالكترون. إن استخدام هذه المتحولات يساعد على تفريق معادلة شرودنغر (٢) إلى ثلاث

معادلات. إحداها تابعة لـ ϕ والثانية تابعة لـ υ فقط، والثالثة تابعة لـ μ. إن حلول المعادلة التابعة لـ ϕ لاتتعلق بشحنات النواتين a و b فهي لذلك حلول عامة ولها نفس الشكل في جميع الجزيئات ثنائية الذرة. تكتب الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر (٢) إذن على الشكل التالي:

$$\psi(\mu, \upsilon, \phi) = F(\mu) . G(\upsilon) . \Phi(\phi) \qquad (٤)$$



شكل (٢) إحداثيات الالكترون (r, θ, ϕ)

تمثل هذه التوابع المدارات الجزيئية. يحدد التابع $\Phi(\phi)$ شكل مقطع المدار العمودي على الخط $\overline{ab}$ (الواصل بين النواتين). من الصعب تحديد الأشكال الرياضية للتوابع F و G لكن التوابع $\Phi(\phi)$ لها الشكل العام الدقيق التالي:

$$\Phi(\phi) = \left| \begin{array}{l} \cos \lambda \phi \\ \\ \sin \lambda \phi \end{array} \right. \quad , \lambda = 0, 1, 2, .. \qquad (٥)$$

حيث يأخذ العدد الكوانتي λ القيم التامة بما في ذلك الصفر. عندما تكون

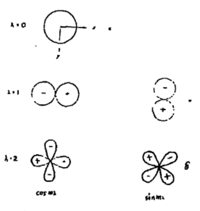
$\lambda = 0$ يكون:

$$\Phi(\phi) = \cos 0 = 1 \qquad (= \text{ثابت}) \qquad (٦)$$

أما من أجل قيم λ المختلفة عن الصفر يكون هناك لكل قيمة لـ $|\lambda|$ تابعان، $\cos \lambda \phi$ و $\sin \lambda \phi$ يحددان مدارين جزيئيين لهما نفس الطاقة. يتعلق العدد λ في الواقع بمركبة العزم الزاوي للالكترون على المحور $\vec{oz}$ المنطبق على محور الجزيء $\overline{ab}$ وهو يلعب دوراً مماثلاً لدور العدد m في المدارات الذرية. يُرمز إلى المدارات الجزيئية برموز حسب قيمة $|\lambda|$ وذلك على النحو التالي:

$$|\lambda| = 0 \ , \ 1 \ , \ 2 \ , \qquad (٧)$$
$$\text{الرمز} = \sigma \ , \ \pi \ , \ \delta \ ,$$

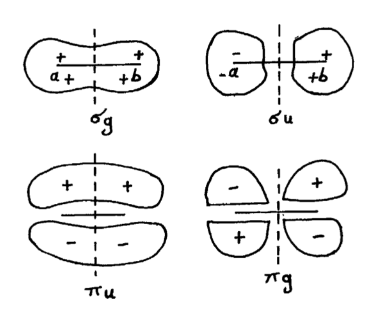
يبين الشكل (٣) أشكال مقاطع المدارات σ و π و δ وذلك في مستو عمودي على محور الجزيء (الواصل بين النواتين a و b). يبدو الشبه في هذا الشكل واضحاً بين هذه المدارات وبين بعض المدارات الذرية.



شكل (٣): أشكال مقاطع المدارات σ و π و δ و العمودية على المحور $\vec{OZ}$ المنطبق على محور الجزيء

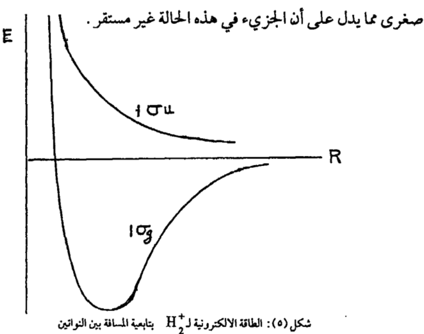
إن المدار الجزيئي σ متناظر بالنسبة للمحور $\overrightarrow{oz}$ المنطبق على محور الجزيء وهو يدعى لهذا السبب مدار من النوع σ.

في الجزيئات الثنائية المتماثلة الذرتين مثل: F_2, O_2, N_2, C_2, H_2 يضاف إلى رمز المدار الحرف g إذا كان المدار متناظراً بالنسبة لمركز الجزيء. أي إذا كان للمدار (التابع) نفس القيمة ونفس الإشارة في نقطتين متناظرتين بالنسبة لمركز الجزيء. يضاف إلى رمز المدار الحرف u إذا كان المدار عكس تناظري بالنسبة للمركز، أي إذا كان للمدار قيمتان متعاكستان بالإشارة في نقطتين متناظرتين. يبين الشكل (٤) مقاطع بعض المدارات من النوع g والنوع u في مستو يحوي محور الجزيء.



شكل (٤) مقاطع بعض المدارات من النوع g والنوع u في مستو يحوي محور الجزيء

إن المدار الذي له أدنى طاقة في جزيء H_2^+ هو المدار $1\ \sigma_g$ ويدعى مداراً رابطاً لأن كثافة الشحنة الالكترونية فيه بين النواتين a و b عالية نسبياً مما يساعد على تشكل الرابطة بين النواتين a و b . المدار الذي يلي المدار السابق من حيث مستوى الطاقة هو $1\ \sigma_u$ وهو مدار مضاد للربط نظراً لأن كثافة الشحنة الالكترونية فيه بين النواتين قليلة (معدومة في المركز). هذا يجعل النواتين تتنافران إحداهما مع الأخرى مما يؤدي إلى كسر الرابطة بين النواتين. ينتج عن ذلك أنه إذا تهيج الالكترون من المدار $1\ \sigma_g$ إلى المدار $1\ \sigma_u$ تنكسر الرابطة في H_2^+ . يُبيِّن الشكل (٥) كيف تتغير الطاقة الالكترونية للجزيء H_2^+ بتابعية المسافة R بين النواتين، وذلك في حالة وجود الالكترون في المدار الرابط $1\ \sigma_g$ أو في المدار المضاد للربط $1\ \sigma_u$. يوجد لمنحني تحول الطاقة المقابل للمدار $1\ \sigma_g$ نهاية صغرى تقابل وضع الاستقرار للجزيء H_2^+، بينما لايوجد في منحني الطاقة المقابل للمدار $1\ \sigma_u$ أي نهاية صغرى مما يدل على أن الجزيء في هذه الحالة غير مستقر.



شكل (٥): الطاقة الالكترونية لـ H_2^+ بتابعية المسافة بين النواتين

إن المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة والمتماثلة الذرتين، مثل O_2 و N_2 تشبه في خصائصها وأشكالها مدارات الجزيء H_2^+، وسندرس في الفقرات القادمة طريقة للحصول على هذه المدارات بشكل تقريبي، تدعى طريقة التركيب الخطّي للمدارات الذرية، وهي من أهم الطرق في كيمياء الكم لدراسة المدارات في المركبات.

طريقة التركيب الخطّي للمدارات الذرية (LCAO - MO):

تستند هذه الطريقة في أساسها إلى نظريتين هما نظرية النشر ونظرية التحول اللتان مر ذكرهما سابقاً.

يعتبر كل مدار جزيئي، ψ_i، في هذه الطريقة تركيباً خطياً من توابع χ_μ تشكل قاعدة تامة:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu}\, \chi_\mu \qquad (٨)$$

وهذا يعني أننا ننشر المدار ψ_i في القاعدة χ_μ من التوابع. تعتبر الأمثال $C_{i\mu}$ في المعادلة (٨) وسطاء تحسب قيمها استناداً إلى نظرية التحول، وذلك عن طريق حساب القيمة المتوسطة لطاقة الجزيء في حالة الاستقرار، ثم تحديد قيم الأمثال $C_{i\mu}$ التي تعطي القيمة الدنيا لهذه الطاقة.

يتم اختيار التوابع χ_μ عند التطبيق الفعلي لهذه الطريقة في حساب المدارات الجزيئية استناداً إلى اعتبارات كيميائية يلعب الحدس الكيميائي فيها دوراً كبيراً. طالما أن الجزيئات تتألف من ذرات، يقضي الحدس هنا أن تكون التوابع χ_μ هي المدارات الذرية (شبه الهيدروجينية أو مدارات سلاتر)، المتمركزة على هذه الذرات. تشكل المدارات الذرية الموجودة على الذرات في الجزيء قاعدة متعامدة عندما تكون

المسافات بين هذه الذرات كبيرة، أما في حالة توازن الجزيء فإن المدارات الذرية على ذرة ما لاتكون متعامدة في الحالة العامة مع المدارات الذرية على الذرات الأخرى المجاورة لها (القريبة منها). يمكن التخلص من هذه المشكلة إما عن طريق إهمال موضوع التعامد، أو استبدال مجموعة المدارات الذرية هذه بمجموعة مكافئة لها متعامدة فيما بينها. يُهمل موضوع التعامد في معظم التطبيقات، وقد تبين من خلال التطبيق أن هذا الإهمال لايُدخل أخطاء كبيرة.

تمتاز طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية، التي نحن في صدد الكلام عنها، بأنها سهلة نسبياً وتؤدي إلى إنشاء مدارات جزيئية ذات أشكال رياضية تحليلية من السهل التعامل معها نسبياً، كما يمكن أعطاؤها معان كيميائية تنسجم مع المفاهيم الكيميائية المألوفة، مثل مفهوم الرابطة. أضف إلى ذلك أن نظرية المدارات الجزيئية تفسر خصائص كثيرة من خصائص الجزيئات كالخصائص المغناطيسية والطيفية، كما تفسر العديد من التفاعلات الكيميائية بين الجزيئات والتي لايمكن تفسيرها تفسيراً مرضياً استناداً إلى النظريات الأخرى (مثل نظرية روابط التكافؤ التي لن نتكلم عنها هنا).

سنشرح مبدأ طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية عن طريق دراسة مدارات جزيء H_2^+ علماً بأن هذه الطريقة عامة.

نعتبر المدار ψ الذي يصف حركة الالكترون في H_2^+ تركيباً خطياً من مدارين، أحدهما χ_a(مثل المدار 1s) متمركز على النواة الأولى a والآخر χ_b متمركز على النواة الأخرى b . نذكر هنا أننا نستعمل كلمة مدار (ذري أو جزيئي) ونعني بها تابعاً رياضياً يمثل المدار المذكور. نكتب على هذا الأساس:

$$\psi = C_a \chi_a + C_b \chi_b \qquad (٩)$$

نحسب الآن القيمة المتوسطة لطاقة H_2^+ باستخدام دستور القيمة المتوسطة.
ليكن H هو الهاملتوني للجزيء H_2^+ (العلاقة ١). إن طاقة H_2^+ هي:

$$H = \langle H \rangle = \frac{\int \psi H \psi \, dv}{\int \psi^2 \, dv} \qquad (١٠)$$

لقد افترضنا هنا أن التوابع التي نتعامل معها جميعها حقيقية (وليست عقدية)
نعوض الآن ψ من (٩) في (١٠) فنحصل على مايلي:

$$E = \frac{C_a^2 H_{aa} + C_a C_b H_{ab} + C_a C_b H_{ba} + C_b^2 H_{bb}}{C_a^2 + 2 C_a C_b S_{ab} + C_b^2} \qquad (١١)$$

حيث وضعنا في العلاقة السابقة مايلي:

$$H_{aa} = \int \chi_a H \chi_a \, dv \qquad (١٢-أ)$$

$$H_{bb} = \int \chi_b H \chi_b \, dv \qquad (١٢-ب)$$

$$H_{ab} = \int \chi_a H \chi_b \, dv \qquad (١٢-جـ)$$

$$S_{ab} = \int \chi_a \chi_b \, dv \qquad (١٢-د)$$

هذا مع العلم أن:

$$\int \chi_a \chi_a \, dv = \int \chi_b \chi_b \, dv = 1 \qquad (١٣)$$

لأن المدارين χ_a و χ_b منظمان.

تدعى التكاملات H_{aa} و H_{bb} و H_{ab} و H_{ba} عادة: العناصر المتريسية للمؤثر الهاملتوني H. ويدعى التكامل S_{ab} تكامل التغطية (overlap).

نختار الآن قيم C_a و C_b التي تعطي أدنى قيمة للطاقة E، أي نختار قيم C_a و C_b التي تعدم المشتقات الجزئية للمعادلة (١١)، أي التي تحقق العلاقتين التاليتين:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_a}\right)_{C_b} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial C_b}\right)_{C_a} = 0 \qquad (١٤)$$

إذا استعنا بالمعادلة (١١) وأجرينا الاشتقاقات نحصل في نهاية الأمر على المعادلتين التاليتين:

$$\begin{aligned} C_a (H_{aa} - E) + C_b (H_{ab} - S_{ab}) E = 0 \\ C_a (H_{ba} - S_{ab} E) + C_b (H_{bb} - E) = 0 \end{aligned} \qquad (١٥)$$

تسمى هاتان المعادلتان: (secular equations)، وسندعوها باللغة العربية، المعادلات التحولية (لأنها ناتجة عن تطبيق نظرية التحول). هذه المعادلات متجانسة وليس فيها حدود ثابتة ولايوجد لها حلول غير الصفر إلا إذا كان المعين المكون من أمثال المجاهيل فيها معدوماً. يؤدي هذا الشرط إلى المعادلة التالية:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - S E \\ H_{ba} - S E & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (١٦)$$

حيث وضعنا $S = S_{ab}$ لتبسيط الكتابة. يمكن نشر المعيّن السابق مع ملاحظة أن $H_{ab} = H_{ba}$ و $H_{aa} = H_{bb}$ (وذلك لأن النواتين في الجزيء H_2^+ متماثلتان)

والحصول على:

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - S\,E)^2 = 0 \qquad (١٧)$$

تُدعى المعادلة السابقة المعادلة المميزة. يوجد لهذه المعادلة حلان:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + s} \qquad (١٨)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - s} \qquad (١٩)$$

إن التكاملات H_{aa} و H_{ab} سالبة القيمة، مما يجعل $E_1 < E_2$. نعوض الآن E في المعادلتين (١٥) بالقيمة E_1 (من ١٨) فنحصل على:

$$C_a = C_b \equiv C_1 \quad , \ (E = E_1) \qquad (٢٠)$$

ثم نعود فنعوض E مرة أخرى بالقيمة E_2، فنحصل على:

$$C_a = -\ C_b \equiv C_2 \quad , \ (E = E_2) \qquad (٢١)$$

ينتج عن ذلك أن الطاقة E_1 تقابل مداراً جزيئياً من الشكل:

$$\psi_1 = C_1\,(\chi_a + \chi_b) \qquad (٢٢)$$

والطاقة E_2 تقابل مداراً جزيئياً من الشكل:

$$\psi_2 = C_2\,(\chi_a - \chi_b) \qquad (٢٣)$$

نحسب قيمتي الثابتين C_1 و C_2 بحيث يكون كل من ψ_1 و ψ_2 منظماً، أي على سبيل المثال :

$$\int \psi_1^2 \, d v = C_1^2 \int \left(\chi_a^2 + \chi_b^2 + 2 \chi_a \chi_b \right) d v = 1$$

أي :

$$= C_1^2 \left[\int \chi_a^2 \, d v + \int \chi_b^2 \, d v + 2 \int \chi_a \chi_b \, d v \right] = 1$$

$$C_1^2 \, (1 + 1 + 2 S) = 1$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2 (1 + S)}}$$

إذا نظمنا الآن التابع ψ_2 بنفس الطريقة نحصل على القيمة التالية :

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{2 (1 - S)}}$$

هكذا نستنتج أن حلول معادلة شرودنغر للجزيء H_2^+ الناتجة عن تطبيق طريقة تركيب المدارات الذرية هي :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 (1 + S)}} \left(\chi_a + \chi_b\right) \quad , E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \qquad (٢٤)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 (1 - S)}} \left(\chi_a - \chi_b\right) \quad , E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \qquad (٢٥)$$

سندرس فيما يلي خصائص هذه الحلول. سنبدأ باختيار χ_a و χ_b وسنضع $\chi_a = 1s_a$ و $\chi_b = 1s_b$ حيث $1s_a$ هو المدار الذري الهيدروجيني $1s$ المتمركز على النواة a و $1s_b$ المدار المتمركز على النواة b .

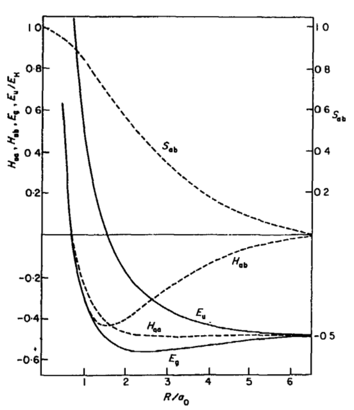
لدراسة تغيرات مستويي الطاقة E_1 و E_2 بتابعية المسافة R بين النواتين a و b علينا أن نحسب التكاملات (١٢) و(١٣) باستخدام المدارات $1s_a$ و $1s_b$. يؤدي

الحساب إلى العلاقات التالية :

$$S_{ab} = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \qquad (٢٦)$$

$$H_{ab} = H_{ba} = e^{-R}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7R}{6} - \frac{R^2}{6}\right) \qquad (٢٧)$$

$$H_{aa} = H_{bb} = -\frac{1}{2} + e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \qquad (٢٨)$$

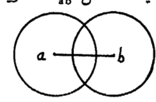


شكل (٦) : تحولات التكاملات H_{aa}, H_{ab}, S_{ab} والطاقة E_1 و E_2

يبين الشكل (٦) تحولات التكاملات المذكورة بتابعية المسافة R. يُبين الشكل أيضاً تحولات E_1 و E_2. تمر الطاقة E_1 بنهاية صغرى عندما تكون R مساوية إلى

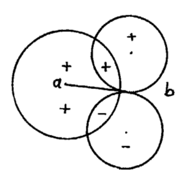
حوالي $2\,a_0$. هذا يعني أن طول الرابطة في H_2^+ في حالة الاستقرار يساوي حوالي $2\,a_0$. أما الطاقة E_2 فليس لها نهاية صغرى مما يدل على أن المدار ψ_2(المقابل لـ E_2) لايساعد على استقرار الجزيء H_2^+. فإذا انتقل الالكترون من المدار ψ_1 (حالة الاستقرار) إلى المدار ψ_2 (حالة تهيج) فإن الجزيء H_2^+ ينقسم إلى نواة (بروتون) وذرة هيدروجين.

نستطيع أن نرى أيضاً بعض ملامح التكاملات، S_{ab}, H_{ab}, H_{aa} من الشكل (٦). عندما تكون المسافة R بين النواتين كبيرة نسبياً يكون تحول تكامل التغطية S_{ab} مشابهاً لتحول H_{ab} مع اختلاف الإشارة. لايقتصر هذا التشابه بين التكاملين S_{ab} و H_{ab} فقط على الجزيء H_2^+ والمدارات ψ_1 و ψ_2 ، بل هو صفة عامة يتميز بها التكاملان S_{ab} و H_{ab} مهما اختلفت المدارات الذرية χ_a و χ_b المستخدمة في حسابهما. عندما تبتعد الذرتان a و b إحداهما عن الأخرى تتناقص قيمة تكامل التغطية بسرعة ثم تنعدم، كما تتناقص قيمة H_{ab} (المطلقة) وتنعدم في نفس الوقت مع S_{ab}. تتعلق قيمة تكامل التغطية بمقدار التطابق أو التغطية الحاصلة بين المدارين χ_a و χ_b، يُبين الجزء المظلل في الشكل (٧) منطقة التغطية بين المدارين $1s_a$ و $1s_b$. تتناسب قيمة S_{ab} مع حجم هذه المنطقة. عندما تقترب النواتان إحداهما من الأخرى تزداد منطقة التغطية وتكبر قيمة التكامل S_{ab}. عندما تصبح $R = 0$ تنطبق النواتان إحداهما على الأخرى وينطبق المدار $1s_a$ على $1s_b$ وتصبح التغطية تامة، وتصبح قيمة التكامل S_{ab} مساوية للواحد.



الشكل (٧): منطقة التغطية بين المدارين $1\,s_a$ و $1\,s_b$

تتعلق قيمة تكامل التغطية أيضاً بنوعي المدارين χ_a و χ_b على النواتين. إن تكامل التغطية بين مدارين لهما خصائص تناظرية مختلفة يكون معدوماً. يبين الشكل (٨) التغطية بين مدارين أحدهما من النوع P والآخر من النوع s:



شكل (٨): التغطية بين مدار p ومدار s. تكامل التغطية هنا معدوم

إن اختلاف إشارة التابع الممثل للمدار P في جزئيه يجعل التكامل $\int \chi_s \chi_P \, dv$ معدوماً، وذلك لأن الجداء $\chi_s \chi_P$ يكون سالباً في بعض مناطق التغطية، وموجباً في المناطق المناظرة لها ويكون مجموع قيم $\chi_s \chi_P$ (أي قيمة التكامل) معدوماً. إن انعدام قيمة تكامل التغطية يرافقه انعدام قيمة التكامل H_{ab}. أضف إلى ذلك أن الكثافة الالكترونية الناشئة عن المدار الجزيئي ψ بين النواتين تتعلق أيضا بقيمة S. يتوقف تشكل الرابطة بين النواتين a و b على قيمة هذه الكثافة، مما يدل على أن تشكل الرابطة يتعلق إلى حد بعيد بقيمة تكامل التغطية. سيتضح هذا الأمر بمزيد من التفصيل في الفقرة التالية.

تشكل الرابطة في الجزيء H_2^+:

يتوقف تشكل الرابطة بين ذرتين عادة على مقدار الكثافة الالكترونية التي تنشأ بينهما، فإذا كانت هذه الكثافة كبيرة تتشكل الرابطة وإذا كانت قليلة أو معدومة فلا تتشكل الرابطة. لنحسب الكثافة الالكترونية التي تنتج عن المدار ψ_1 (٢٤) في الجزيء H_2^+. لنرمز إلى الكثافة بـ ρ:

$$\rho = \psi_1^2 = \frac{1}{2\,(1+S)}\left(\chi_a^2 + \chi_b^2 + 2\,\chi_a\,\chi_b\right) \qquad (٢٩)$$

حيث $\chi_a = 1\,s_a$، $\chi_b = 1\,s_b$. إن ρ موجبة دائماً. يبين الشكل (٩) كيف تتغير ρ على طول محور الجزيء وذلك عندما تكون المسافة R بين النواتين a و b مساوية لطول الرابطة في حالة الاستقرار (حوالي $2\,a_0$).

يمكن أن نقارن هنا الكثافة ρ مع الكثافة الالكترونية ρ' التي تنتج عن المدارين χ_a و χ_b مع افتراض عدم وجود تفاعل بينهما (أي عدم وجود تغيير في أشكال المدارات χ_a و χ_b):

$$\rho' = \frac{1}{2}\left(\chi_a^2 + \chi_b^2\right) \qquad (٣٠)$$

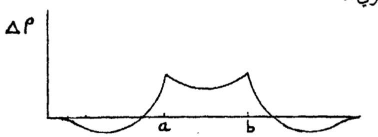
$\rho = \psi_1^2$

a b

شكل (٩): تغيرات ρ على طول المحور $\overline{ab}$, $\left(R = 2\,a_0\right)$

إن الفرق بين ρ و ρ' أي $\Delta\rho = \rho - \rho'$ يُبين العلاقة بين تشكل الرابطة

والكثافة الالكترونية بين a و b . يُبين الشكل (١٠) تغيرات المقدار Δ ρ على طول محور الجزيء.



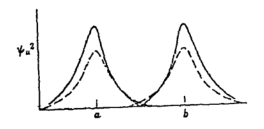
شكل (١٠): تغير الكثافة الالكترونية على طول محور الجزيء الناتج عن تشكل الرابطة في H_2^+

يتضح من الشكل (١٠) أن الكثافة الالكترونية تزداد ($\Delta \rho > 0$) في المنطقة بين النواتين a و b من جرّاء تشكل الرابطة، بينما تنقص ($\Delta \rho < 0$) في المناطق الخارجية المجاورة للنواتين. إن تزايد الكثافة الالكترونية بين النواتين هو السبب في الواقع لتشكل الرابطة. يدعى المدار الجزيئي ψ_1 الذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الالكترونية، المدار الرابط (bonding orbital). هكذا نرى أن حالة الاستقرار في H_2^+ تتميز بوجود الالكترون في مدار رابط هو ψ_1 . إن طاقة الجزيء في هذه الحالة، E_1، هي أقل من طاقة ذرة هيدروجين وبروتون منفصل عنها. هذا يعني أن تشكل الجزيء H_2^+ بدءاً من بروتون وذرة هيدروجين هو عملية ناشرة للطاقة وهذا هو السبب (الترموديناميكي) للاستقرار.

يمكن أن ندرس الآن الكثافة الالكترونية التي تنتج عن المدار ψ_2 (٢٥) على نفس المنوال السابق:

$$\rho = \frac{1}{2(1-S)} \left(\chi_a^2 + \chi_b^2 - 2\,\chi_a\,\chi_b\right) \qquad (٣١)$$

يبين الشكل (١١) تحولات ρ هنا على طول الجزيء (من أجل $R = 2\ a_0$).

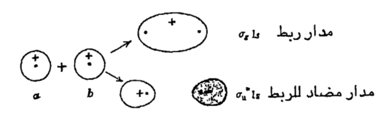


شكل (١١): الكثافة الالكترونية الناتجة عن المدار Ψ_2 في H_2^+

تنعدم الكثافة عند منتصف المسافة بين a و b وهذا يؤدي إلى زيادة قوة التنافر بين النواتين a و b مما يجعل الارتباط بينهما غير ممكن. لقد رأينا أيضاً أن طاقة الالكترون في المدار ψ_2 ليس لها نهاية صغرى. كل هذا يبين أن المدار ψ_2 لايساعد على الربط. يُدعى هذا المدار: المدار المضاد للربط antibonding.

يمكن تلخيص ماسبق كما يلي: عندما تقترب النواة a من النواة b يبدأ تفاعل المدار $1s_a$ مع $1s_b$ وينتج عنهما مداران جزيئيان، أحدهما مدار رابط ψ_1 والآخر مضاد للربط ψ_2. يصور الشكل (١٢) تفاعل المدارين الذريين $1s_a$ و $1s_b$ ونشوء المدارين الجزيئيين ψ_1 و ψ_2 كما يبين شكل هذين المدارين.

إن المدار ψ_1 متناظر حول محور الجزيء والعزم الزاوي للالكترون فيه معدوم $(\lambda = 0)$ كما أنه متناظر بالنسبة لمركز الجزيء لذلك يرمز له بالرمز $1\sigma_g\ (1s)$ للدلالة على أنه متناظر وناشئ عن المدارين الذريين 1s على النواتين. إن المدار ψ_2 متناظر أيضاً حول محور الجزيء ولكنه عكس تناظري بالنسبة لمركز الجزيء، لذلك يرمز له بالرمز $1\sigma_u^*\ (1s)$. إن النجمة تعني أن المدار هو مضاد للربط.



شكل (١٢): تشكل المدارين Ψ_1 و Ψ_2 بدءاً من $1s_a$ و $1s_b$

حساب طاقة الرابطة في H_2^+:

يحوي هذا الأيون الجزيئي الكتروناً واحداً. عندما تبتعد النواتان عن بعضهما يبقى الالكترون مع احدى هاتين النواتين مما يؤدي إلى تشكل ذرة هيدروجين H وبروتون p:

$$H_2^+ \rightarrow H + p \qquad (٣٢)$$

تساوي طاقة الرابطة إلى الفرق بين طاقة H_2^+ في حالة الاستقرار وطاقة جملة ذرة الهيدروجين والبروتون البعيدين عن بعضهما. تساوي طاقة ذرة الهيدروجين كما نعلم (- 1 / 2 a. u.)، أما طاقة البروتون الوحيد فهي معدومة. إذن تساوي طاقة الرابطة (BE) إلى:

$$BE = -\frac{1}{2} - E = -\left(E + \frac{1}{2}\right) \qquad (٣٣)$$

نحسب E_1 من العلاقة (٢٤) وباستخدام التكاملات (٢٦-٢٨) من أجل (R = 2) فنجد:

$$S = 0.5864\ , H_{ab} = -0.4060\ ; H_{aa} = -0.4771\ ; E_1 = -0.55667\ a.\ u.$$

بالتعويض في (٣٣) نجد أن طاقة الرابطة في H_2^+ تساوي إلى :

$$B\,E = +\,0.05667 \text{ a. u.} = 1.54 \text{ e. V.}$$

أو :

$$BE = 35.5 \text{ Kcal / mol.}$$

إن القيمة المقاسة بالتجربة هي حوالي (61 Kcal/mol) . هكذا نرى أن طريقة تركيب المدارات الذرية تعطي قيماً تقريبية للطاقة ، لكنها تتميز بقدرتها على تفسير الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات تفسيراً ينسجم مع الملاحظات التجريبية . يمكن تلخيص مميزات هذه الطريقة بما يلي :

١- تؤدي نظرية المدارات الجزيئية إلى تنبؤات صحيحة فيما يتعلق باستقرار الجزيئات القابلة للتشكل وهي تعطي قيماً تقريبية لطاقة الروابط ولأطوال الروابط .

٢- تنسجم هذه النظرية مع التفكير الكيميائي القائم على اعتبار الجزيئات مكونة من ذرات وأن خصائص الجزيئات تتعلق إلى حدّ بعيد بخصائص الذرات المكونة منها .

٣- أن الحسابات الرياضية في هذه النظرية ليست عسيرة أو منيعة على الإجراء .

٤- تقدم هذه النظرية تفسيرات صحيحة لطيوف الجزيئات وخصائصها المغناطيسية كما سنرى .

المدارات الجزيئية في الجزيئات الثنائية متعددة الالكترونات:

لقد درسنا حتى الآن المدارين الجزيئيين اللذين ينتجان عن التركيب الخطّي للمدارين الذريين $1\,s_a$ و $1\,s_b$. توجد على الذرات مدارات ذرية أخرى إلى

جانب المدار 1s ، مثل المدارات 3d, 3p, 3s, 2p, 2s ...، ويمكن أن تنشأ منها مدارات جزيئية أيضاً. مثلاً يمكن إنشاء مدارين جزيئيين أحدهما رابط والآخر مضاد للربط من المدارين 2s المتمركزين على الذرتين في الجزيء. كما تنشأ مدارات جزيئية من المدارات 2p (على اختلاف أنواعها)، والمدارات 3s، والمدارات3p و 3d..، وذلك بأسلوب يشبه الأسلوب الذي اتبعناه في إنشاء المدارين ψ_1 و ψ_2 (انظر في ٢٤ و ٢٥).

تعتبر هذه الطريقة في إنشاء المدارات طريقة تقريبية جيدة في إيجاد حلول معادلة شرودنغر لجزيئات وحيدة الالكترون مثل H_2^+ أو He_2^{3+} أو Li_2^{5+}، أما في الجزيئات متعددة الالكترونات فإن الأمر يصبح أكثر تعقيداً نظراً للتنافر الحاصل بين الالكترنات. لكن على الرغم من ذلك سنعتبر أن الالكترونات في الجزيئات توجد في مدارات جزيئية شبيهة بالمدارت الجزيئية في H_2^+ ، أي المدارات التي تنشأ عن التركيبات الخطية للمدارات الذرية بالشكل الذي وصفناه. إن مانفعله هنا يشبه مافعلناه في الذرات متعددة الالكترونات حيث اعتبرنا الالكترونات فيها موجودة في مدارات شبه هيدروجينية. تختلف طاقة المدار من نوع معين، من جزيء لآخر بسبب اختلاف الذرات الداخلة في تركيب الجزيء. أي اختلاف الأعداد الذرية لذرات الجزيء.

يبين الجدول (١) المدارات الجزيئية التي تنشأ عن المدارات الذرية المختلفة المتمركزة على الذرتين المرتبطتين أحداهما بالأخرى وذلك في الجزيئات المتماثلة الذرتين، مثل H_2, C_2, Cl_2.

الجدول (١) : المدارات الجزيئية في الجزيئات الثنائية المتجانسة

التعدد	λ	النوع	الرمز	المدار الجزئي	المدار الذري
1	0	مدار رابط	$1\sigma_g$	$C\,(1S_a + 1s_b)$	1S
1	0	مدار مضاد للربط	$1\sigma_u^*$	$C'\,(1S_a - 1s_b)$	1S
1	0	مدار رابط	$2\sigma_g$	$C\,(2S_a + 2s_b)$	2S
1	0	مدار مضاد للربط	$2\sigma_u^*$	$C'\,(2S_a + 2s_b)$	2S
2	±1	مدار رابط	$1n_u$	$C(2P_{xa} - 2P_{xb})$	$2P_x(y)$
1	0	مدار رابط	$3\sigma_g$	$C\,(2P_{za} + 2P_{zb})$	$2P_z$
2	±1	مدار مضاد للربط	$1n_g^*$	$C'\,(2P_{xa} - 2P_{xb})$	$2P_x(y)$
1	0	مدار مضاد للربط	$3\sigma_g^*$	$C'\,(2P_{za} - 2P_{zb})$	$2P_z$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\,((1+S)}} \quad , \quad C' = \frac{1}{\sqrt{2\,((1-S)}}$$

نعتبر محور الجزيء منطبقاً على المحور $\overrightarrow{oz}$ دائماً. إن محور المدار الذري $2P_z$ ينطبق على هذا المحور وهو متناظر حوله ولهذا، يؤدي تركيب المدارت من النوع P_z إلى مدارات جزيئية من النوع σ. هناك مداران جزيئيان من النوع π u وأثنان من النوع π_g^* . تنتج هذه المدارات عن تركيب المدارين الذريين P_x أو P_y مع بعضهما البعض.

عندما يكون تكامل التغطية بين مدارين ذريين معدوماً فلا يمكن تشكيل مدار جزيئي منهما. مثلاً إن المدار $2P_z$ على إحدى النواتين لايشكل مداراً جزيئياً مع مدار $2\,P_x$ على النواة الأخرى بسبب انعدام تكامل التغطية بينهما. لكن المدار $2P_z$ يمكن أن يتفاعل مع المدار 2s، لهذا السبب نجد أن المدارات الجزيئية من النوع σ يمكن أن تتشكل من تراكيب خطية تحوي ليس فقط مدارات ذرية من النوع s أو من النوع P_z، بل تحوي النوعين معاً أيضاً. لذلك، للحصول على مدارات من النوع σ أفضل من المدارات المذكورة في الجدول (١) يمكن كتابة التركيب الخطّي على الشكل التالي:

$$\psi_\sigma = C_1\ (2s)_a + C_2\ (2s)_b + C_3\ (2\,P_z)_a + C_4\ (2\,P_z)_b \quad (٣٤)$$

يمكن تعيين قيم الأمثال C_4, C_3, C_2, C_1 استناداً إلى نظرية التحول. تختلف قيم هذه الأمثال من جزيء لآخر. في الجزيئات متماثلة الذرتين (المتجانسة) يكون $C_1 = \pm C_2$ و $C_3 = \pm C_4$ بسبب التناظر.

إن ترتيب المدارات الجزيئية وفق تسلل طاقاتها هو نفسه في الجزيئات He_2 , $H_2, Li_2, Be_2, C_2, N_2$ بينما يختلف قليلاً في الجزيئات O_2 و F_2. سبب ذلك هو أن مقدار مزج المدارات 2s مع $2P_z$ في تشكيل المدارات σ كبير في الجزيئات الأولى وصغير نسبياً في O_2 و F_2 . يبين الشكل (١٣) ترتيب المدارات في الجزيئات المذكورة. يأتي المداران $1\,\pi_u$ في O_2 و F_2 فوق $3\,\sigma_g$ وذلك على عكس الوضع في الجزيئات الأخرى المذكورة.

الشكل (١٣): ترتيب المدارات الجزيئية. (أ): في الجزيئات من Li_2 وحتى N_2 و

(ب): في الجزيئات O_2 و F_2

تتوزع الالكترونات على المدارات الجزيئية في الجزيء الواحد في حالة الاستقرار وفق مبدأ باولي وقاعدة هوند (أي كما في الذرات). لايتسع المدار الواحد لأكثر من الكترونين، وعندما يوجد التكرونان في نفس المدار يكون لهما سبينان متعاكسان في الاتجاه. تُملأ المدارات الأدنى طاقة أولاً وبالترتيب. عندما يكون هناك مداران متكافئان (أي متساويان في الطاقة) مثل المدارين من النوع π، تطبق قاعدة هوند، أي يوضع الكترون واحد في كل مدار، وإذا كان هناك فائض من الالكترونات يضاف الكترون آخر إلى كل مدار ليصبح فيه الكترونان. نستخدم هنا أيضاً مفهوم التشكل (configuration) لنبيّن كيف تتوزع الالكترونات على

المدارات. يُبين الجدول (٢) التشكلات في بعض الجزيئات.

الجدول (٢): تشكلات بعض الجزيئات في حالة الاستقرار

مع بيان خصائصها الأخرى

الجزئ	التشكل	زيادة الالكترونات الرابطة	عدد الالكترونات الفردية	طول الرابطة	طاقة الرابطة
Li_2	$(2\sigma_g)^2$	2	0	2.67	107
Be_2	$(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$	0	0	—	—
B_2	$(Be)\,(1\pi_u)^2$	2	2	1.59	291
C_2	$(Be)\,(1\pi_u)^4$	4	0	1.24	590
N_2^*	$(Be)\,(1\pi_u)^4(3\,\sigma_g)^1$	5	1	1.12	841
N_2	$(Be)\,(1\pi_u)^4(3\,\sigma_g)^2$	6	0	1.09	942
O_2^*	$(Be)\,(3\,\sigma_g)^2(1\,\pi_u)^4\,(1\pi_g)^1$	5	1	1.12	644
O_2	$(Be)\,(3\,\sigma_g)^2(1\,\pi_u)^4\,(1\pi_g)^2$	4	2	4.21	494
F_2	$(Be)\,(3\,\sigma_g)^2(1\,\pi_u)^4\,(1\pi_g)^4$	2	0	1.44	154

بعض خصائص الجزيئات:

تتعلق قوة الرابطة الكيميائية بعدد الالكترونات الموجودة في المدارت الرابطة والمدارات المضادة للربط. فإذا كان عدد الالكترونات في المدارات الرابطة يزيد على عدد الالكترونات في المدارات المضادة للربط تكون الرابطة مستقرة. تتناسب قوة الرابطة أيضاً مع طاقتها، أي مع الطاقة اللازمة لكسرها. تزداد طاقة الرابطة مع مقدار زيادة الالكترونات الرابطة في الجزيء كما هو مبين في الجدول (٢). يعبر عن قوة الرابطة أيضاً بما يسمى رتبة الرابطة. تساوي رتبة الرابطة في جزيء ثنائي الذرة، إلى نصف الفرق بين الالكترونات في المدارات الرابطة والالكترونات في المدارات المضادة للربط. مثلاً، إن رتبة الرابطة في Li_2 هي 1 وفي Be_2 صفر، وفي C_2 تساوي 2 (انظر في الجدول ٢). إن رتبة الرابطة في N_2 تساوي إلى 3 وهكذا. يلاحظ من الجدول (٢) أن طاقة الرابطة ذات الرتبة الأعلى تكون أكبر من طاقة الرابطة ذات الرتبة الأدنى. يلاحظ أيضاً أن طول الرابطة يتناقص مع ازدياد طاقتها ومع زيادة رتبتها.

يمكن أيضاً تفسير الخصائص المغناطيسية للجزيئات استناداً إلى بنيتها، فالجزيئات التي تحوي الكترونات فردية مثل O_2^+ و N_2^+، تكون محصلة السبينات فيها غير معدومة، ويكون لها بالتالي عزم مغناطيسي غير معدوم مما يجعلها ذات صفات بارامغناطيسية. أما الجزيئات التي لاتحوي الكترونات فردية تكون محصلة العزوم فها معدومة مما يجعلها ذات صفات ديامغناطيسية.

توابع الموجة الكلية للجزيء الثنائي ومستويات طاقته:

ينتج عن تشكل ما لجزيء عدة حالات كوانتية، كما هي الحال في الذرات متعددة الالكترونات، وغالباً مايكون لكل مجموعة من هذه الحالات مستوى طاقة

معين. تتعلق الطاقة بعدد الالكترونات والمدارات التي تشغلها وبمحصلة العزوم الزاوية حول محور الجزيء. تُعطى مركبة محصلة العزوم الزاوية للالكترونات على محور الجزيء بالعلاقة:

$$L_z = \Lambda \hbar \tag{٣٥}$$

حيث يساوي العدد الكوانتي Λ إلى مجموع قيم λ للالكترونات في الجزيء:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \tag{٣٦}$$

إذا كانت جميع الالكترونات زوجية في الجزيء تكون $\Lambda = 0$، وإذا كان هناك الكترون فردي واحد، تكون Λ مساوية إلى قيمة λ لهذا الالكترون. مثلاً في O_2^+: $\Lambda = \pm 1$ (انظر في الجدولين ٢ و ١)، أي هناك حالتان للجزيء O_2^+، الأولى تكون فيها $\Lambda = +1$، والثانية تكون فيها $\Lambda = -1$. لهاتين الحالتين نفس الطاقة، وذلك لأن الطاقة تتعلق بالقيمة المطلقة لـ Λ. إن الطاقة تتعلق بالواقع بـ Λ^2

يكون مستوي الطاقة وحيد التعدد فقط من أجل $\Lambda = 0$ وهو يشمل حالة كوانتية واحدة ويكون ثنائي التعدد من أجل $\Lambda \neq 0$.

يرمز إلى الحالة الكوانتية بأحد الرموز المبينة فيما يلي وذلك حسب قيمة $|\Lambda|$:

$$\begin{array}{lcccc} |\Lambda| = & 0 & 1 & 2 & 3 \\ \text{الرمز} = & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi \end{array} \tag{٣٧}$$

يضاف إلى الرمز الحرف g إذا كان تابع الموجة متناظراً بالنسبة إلى مركز الجزيء، ويضاف الحرف U إذا كان التابع عكس تناظري بالنسبة لهذا المركز. يكون التابع $\psi (x, y, z)$ في الحالة العامة متناظراً بالنسبة لمركز التناظر، إذا حقق مايلي:

$$\psi (x, y, z) = \psi (-x, -y, -z)$$

وذلك بفرض أن مركز الإحداثيات منطبق على مركز تناظر الجزيء، ويكون عكس تناظري بالنسبة إلى مركز التناظر إذا كان:

$$\psi (x, y, z) = - \psi (-x, -y, -z)$$

تدعى خاصة التناظر بالنسبة إلى مركز التناظر الـ Parity أو التساوي، ويقال عن التابع المتناظر بالنسبة لمركز التناظر أنه تابع سوّي موجب والتابع عكس التناظري بالنسبة لمركز التناظر هو تابع سوّي سالب.

(انظر في التمرين ١١ في آخر الفصل)

يمكن معرفة نوع تابع الموجة الكلي g أو u بالطريقة السهلة التالية:

إذا كان عدد الالكترونات الموجودة في مدارات جزيئية من النوع u فردياً، تكون حالة الجزيء (وتابع موجته الكلي) من النوع u أيضاً. أما إذا كان عدد الالكترونات المذكورة زوجياً كانت حالة الجزيء (وتابع موجته الكلي) من النوع g. **مثال:** إن الحالة الناتجة عن التشكل التالي $(\sigma_u)'$ $(\sigma_g)'$ هي من النوع u. بينما الحالة الناتجة عن التشكل $(\pi_u)'(\sigma_u)'$ $(\sigma_g)^2$ هي من النوع g.

بعد تحديد تشكل ألجزيء ومعرفة الحالات الكوانتية التي تنشأ عنه، نكتب

تابع موجة كل حالة على شكل معين سلاتر، لنضمن أن هذا التابع هو عكس تناظري (بالنسبة إلى تبديل موضعي الكترونين أحدهما بالاخر) وفقاً لمبدأ باولي.

مثال: لنكتب تابع موجة جزيء الهيليوم، He_2 (انظر في الجدول ٢):

يحوي هذا الجزيء (وهو جزيء غير مستقر) أربعة الكترونات موزعة على المدارين $1\sigma_g$ و$1\sigma_u$، إذن:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1) & 1\sigma_g(2) & 1\sigma_g(3) & 1\sigma_g(4) \\ 1\overline{\sigma_g}(1) & 1\overline{\sigma_g}(2) & 1\overline{\sigma_g}(3) & 1\overline{\sigma_g}(4) \\ 1\sigma_u(1) & 1\sigma_u(2) & 1\sigma_u(3) & 1\sigma_u(4) \\ 1\overline{\sigma_u}(1) & 1\overline{\sigma_u}(2) & 1\overline{\sigma_u}(3) & 1\overline{\sigma_u}(4) \end{vmatrix} \qquad (٣٨)$$

حيث يشير الخط فوق المدار إلى حالة سبينية من النوع بيتا. إن عدم وجود خط يعني أن الالكترون في المدار هو في حالة سبينية ألفا. إن حالة He_2 التي يمثلها التابع ψ (٣٨) هي من النوع Σg.

يوجد، إضافة للتعدد الناتج عن قيمة Λ، تعدد آخر ناتج عن السبين يساوي إلى $(2S + 1)$ حيث S العدد الكوانتي الكلي للجزيء. إذا كان الجزيء يحوي الكتروناً فردياً واحداً يكون $S = \frac{1}{2}$ ويكون تعدد السبين مساوياً إلى 2. وإذا كان الجزيء يحوي الكترونين فرديين لهما سبينان متوازيان يكون $S = 1$ والتعدد السبيني يساوي 3. أما إذا كان للالكترونين الفرديين سبينان متعاكسان يكون $S = 0$ والتعدد السبيني يساوي إلى 1.

تتعلق قيمة الطاقة بقيمتي العددين Λ و S، وهذا يعني أن الحالات الكوانتية التي لها نفس قيم S وΛ تنتمي إلى نفس الحد أي لها نفس الطاقة. إذا خضعت

الجزيئات إلى حقل مغناطيسي أو كهربائي خارجي تتغير طاقة الحالات المذكورة عن بعضها البعض، ويقال إنه حصل انشطار (splitting) لمستوى الطاقة. سبب ذلك هو أن الجزيء يكتسب طاقة إضافية من جراء وجود الحقل الخارجي، تتعلق بالاتجاه الذي يأخذه متجه السبين $\vec{S}$. إن عدد اتجاهات المتجه $\vec{S}$ يساوي إلى (2 S + 1)، وكل اتجاه يؤدي إلى طاقة مختلفة.

الخصائص التناظرية الأخرى لتابع الموجة الكلي:

لقد ذكرنا حتى الآن، أن تابع الموجة يكون من النوع Σ أو π أو Δ. . . وذلك حسب قيمة Λ. كما أن التابع يكون من النوع g أو u حسب تناظره بالنسبة لمركز الجزيء. يمكن أيضاً تمييز توابع الموجة حسب تناظرها بالنسبة إلى مستو عمودي على محور الجزيء ويمر من مركزه. إذا كان التابع متناظراً بالنسبة لهذا المستوي نقول عنه إنه موجب، ويُعطى الإشارة +. أما إذا كان التابع عكس تناظري بالنسبة لهذا المستوي نقول عنه إنه سالب ويُعطى الإشارة -.

هكذا نخلص إلى مايلي: أن توابع موجة الجزيء الثنائي المتماثل الذرتين يرمز لها بالرموز:

$$^{(2S+1)}\pi_u^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\pi_g^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\Sigma_u^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\Sigma_g^{\pm}$$

$$^{(2S+1)}\Phi_u^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\Phi_g^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\Delta_u^{\pm} \quad , \quad ^{(2S+1)}\Delta_g^{\pm}$$

حساب الطاقة:

لحساب قيمة طاقة حد من الحدود، نكتب أولاً مخطط المدارات الجزيئية

الذي يمثل التشكل ونعين عليه توزع الالكترونات على المدارات وتوزع سبيناتها فيتعين الحد. مثلاً، لحساب طاقة He_2، ننظر في تشكل هذا الجزيء في حالة الاستقرار مثلاً: $(1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2$ ثم نرسم المخطط المقابل:

$$\uparrow\!\!-\!\!\downarrow\quad (1\sigma_u)$$
$$\uparrow\!\!-\!\!\downarrow\quad (1\sigma_g)$$

نطبق بعد ذلك العلاقة العامة التي تعطينا الطاقة:

$$E = \sum_{i} h_{ii} + \sum_{i<}\sum_{j} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{Z_a Z_b}{R} \qquad (٣٩)$$

حيث R المسافة بين النواتين a و b و Z_a و Z_b شحنتا النواتين على الترتيب.

في حالة He_2 نجد:

$$E = 2\,h_{\sigma_g\sigma_g} + 2\,h_{\sigma_u\sigma_u} + J_{\sigma_g\sigma_g} + J_{\sigma_u\sigma_u} + 4\,J_{\sigma_g\sigma_u} - 2\,K_{\sigma_g\sigma_u} + \frac{4}{R} \qquad (٤٠)$$

تحسب التكاملات فى (٣٩) من العلاقات التالية:

$$h_{ii} = \int \psi_i\ (1) \left[-\frac{1}{2}\ \nabla_1^2 - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} \right] \psi_i\ (1)\ d\,v_1 \qquad (٤١)$$

حيث r_a و r_b هما بعد الالكترون عن النواتين a و b على التسلسل. يمثل

التكامل h_{ii} طاقة الالكترون في المدار ψ_i الناتجة عن طاقته الحركية وطاقة جذب النواتين له. يعطى التكامل J_{ij} بالعلاقة التالية:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^2 (1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^2 (2) \, d\, v_1 \, d\, v_2 \qquad (٤٢)$$

وهو يمثل طاقة التنافر الكولومية بين الالكترون (1) الموجود في المدار ψ_i والالكترون (2) الموجود في المدار ψ_j. r_{12} هي المسافة بين هذين الالكترونين لاتتعلق قيمة J_{ij} بالسبين. أما التكامل K_{ij} فيعطى بالعلاقة التالية:

$$K_{ij} = \int \int \psi_i (1) \psi_j (1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i (2) \psi_j (2) \, d\, v_1 \, d\, v_2 \qquad (٤٣)$$

وهو يمثل طاقة التبادل. هذه الطاقة لايوجد مايقابلها في الفيزياء الكلاسيكية. تكون قيمة K_{ij} معدومة إذا كان للالكترونين 1 و 2 سبينان متعاكسان.

إن إجراء التكاملات المذكورة وحساب قيمها العددية فيه صعوبات ولايمكن إعطاء صيغ عامة بسيطة لهذه التكاملات. توجد حالياً برامج على الحاسب تقوم بمثل هذه الحسابات.

الجزيئات الثنائية اللامتجانسة:

تخضع دراسة الجزيئات الثنائية الحاوية على ذرتين مختلفتين مثل LiH و HCl و CO إلى نفس القواعد العامة السابقة. تختلف هذه الجزيئات عن الجزيئات المتماثلة الذرتين بكونها لاتحوي مركز تناظر ولامستوي تناظر عمودي على محور الجزيء. لذلك لاتتصف المدارات الجزيئية فيها ولاتوابع الموجة الكلية

بالصفة g أو u، أو+ أو - .

يوجد للجزيئات اللامتجانسة محور تناظر ينطبق على الرابطة في الجزيء. يرمز إلى المدارات الجزيئية في هذه الجزيئات بالرموز σ, π, δ أيضاً وذلك حسب قيمة العدد الكوانتي λ، كما في الجزيئات المتجانسة (متماثلة الذرتين). يرمز أيضاً لتوابع الموجة الكلية في الجزيئات الثنائية اللامتجانسة بالرموز Σ وΠ وΔ وذلك حسب قيم العدد الكوانتي Λ.

يُعتبر المدار الجزيئي ψ في هذه الجزيئات تركيباً خطياً من المدارات الذرية المتمركزة عن النواتين a و b.

$$\psi = C_a \chi_a + C_b \chi_b \quad (٤٤)$$

تحدد قيم الأمثال C_a و C_b بطريقة التحول. إن قيمة C_a تختلف عن C_b في الحالة العامة نظراً لعدم وجود مركز تناظر في الجزيء. ينتج عن ذلك أيضاً أن كثافة الشحنات الالكترونية ليست متناظرة بالنسبة لمركز الجزيء، وغالباً مايكون الجزيء قطبياً، له عزم قطبي كهربائي ثنائي غير معدوم. إن بعض المدارات الجزيئية مدارات رابطة وبعضها مضاد للربط. يتميز المدار الرابط بأن طاقته تمر بنهاية صغرى من أجل قيمة معينة للمسافة R بين النواتين. بينما المدار المضاد للربط لايوجد في منحني طاقته أية نهاية صغرى. يشار إلى المدار المضاد للربط بالإشارة (*). إن ترتيب المدارات الجزيئية في الجزيئات الثنائية اللامتجانسة هو في الحالة العامة كما يلي:

$$1\sigma < 2\sigma^* < 3\sigma < 4\sigma^* < 1\pi < 5\sigma < 2\pi^* < 6\sigma^* \quad (٤٥)$$

تزقم المدارات هنا من النوع σ حسب تسلسل طاقتها. يختلف الترقيم عنه في

الجزيئات المتجانسة. فالمدار $1\sigma_u^*$ يصبح هنا $2\sigma^*$. تُرقم المدارات من النوع π حسب تسلسل طاقتها أيضاً.

تملأ المدارات بالالكترنات حسب تسلسل الطاقة ووفقاً لمبدأ باولي وقاعدة هوند.

مثال : إن تشكل الجزيء CO هو :

$$(1\sigma)^2\ (2\,\sigma^*)^2\ (3\,\sigma)^2(2\,\sigma^*)^2(1\pi)^4\ (5\sigma)^2 \qquad (٤٦)$$

تساوي رتبة الرابطة في هذا الجزيء إلى نصف الفرق بين عدد الالكترونات الموجودة في المدارات الرابطة وعدد الالكترونات الموجودة في المدارات المضادة للربط، أي: 3 ، مما يوحي بأنها $C \equiv O^+$. إن قوة الربط في المدار 5σ ضعيفة لذلك يفضل تمثيل الرابطة في CO بـ $C = O$.

إن تشكل الجزيءNO هو :

$$(1\sigma)^2\ (2\,\sigma^*)^2\ (3\,\sigma)^2\ (4\,\sigma^*)^2(1\pi)^4\ (5\sigma)^2\ (2\,\pi^*) \qquad (٤٧)$$

ورتبة الرابطة فيه تساوي إلى 5 /2 .

القوى داخل الجزيء ونظرية هيلمان - فاينمان:

ذكرنا سابقاً أنه يمكن، استناداً إلى تقريب بورن - أوبنهايمر، فصل حركة الالكترونات عن حركة النوى داخل الجزيء. إن حركة الالكترونات تسبب في الواقع حركة النوى، إذ أنه من المعلوم أن النوى لاترتبط فيما بينها بروابط داخل الجزيء إلا لأن الالكترونات موجودة وتساهم في شد النوى بعضها إلى بعض. إن حركة الالكترونات الدائمة لابد أن تسبب حركة في النوى. نعبر عن ذلك بالقول إن النوى في الجزيء تهتز في حقل كمون (جهد) E (R) ناتج عن الالكترونات.

هذا يعني أن القوى المؤثرة في النوى تشتق من حقل الكمون $E(R)$ (القوة تساوي تدرج الكمون مع خلاف الإشارة: $F = - dE/dR$). إن التابع $E(R)$ ليس إلا الطاقة الالكترونية في الجزيء المحسوبة عن طريق حل معادلة شرودنغر مع اعتبار المسافة بين النوى R بمثابة وسيط. يُبين الشكل (٥) شكل المنحني $E(R)$ في جزيء ثنائي. إن ميل المماس للمنحني $E(R)$ عند قيمة معينة لـ R، يساوي قيمة القوة (مع خلاف الإشارة) التي تؤثر في النواتين عندما تكون المسافة بينهما مساوية إلى R.

تنص نظرية هيلمان - فاينمان على أن قيمة ميل المماس للمنحني $E(R)$ تعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle \qquad (٤٨)$$

حيث يمثل الحدّ $\left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle$ القيمة المتوسطة لـ $\frac{dH}{dR}$. في الحالة العامة، إذا كانت الطاقة الالكترونية تابعة لوسيط α، فإن قيمة $dE/d\alpha$ تعطى بالعلاقة العامة التالية:

$$\frac{dE}{d\alpha} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle \qquad (٤٩)$$

حيث($\partial H / \partial \alpha$) مشتق الهاملتوني بالنسبة للوسيط α. تدعى العلاقة السابقة (٤٩) نظرية هيلمان - فاينمان المعممة.

ينتج من تطبيق نظرية هيلمان - فاينمان على جزيء ثنائي الذرة العلاقة التالية:

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{1}{R}\left(2\langle T\rangle + \langle V\rangle\right) \qquad (٥٠)$$

حيث $\langle T \rangle$ و $\langle V \rangle$ القيمتان المتوسطتان للطاقة الحركية والطاقة الكامنة

للالكترونات في الجزيء. عندما يكون الجزيء مستقراً $R = R_e$ حيث R_e طول الرابطة) يكون $\frac{dE}{dR} = 0$. ينتج من ذلك أن :

$$2 < T > = - < V > \qquad (٥١)$$

يُطلق على هذه النتيجة اسم : نظرية Virial Theorem وهي صحيحة في جميع الجزيئات .

أسئلة وتمارين على الفصل التاسع:

١- اشرح ماهو تقريب بورن - اوبنهايمر؟ .

٢- اكتب الهاملتوني للأيون H_2^+، ثم اكتب معادلة شرودنغر لهذا الجزيء.

٣- صف المدارات الجزيئية σ, π, δ للجزيء H_2^+. ماذا تعني الرموز g وu ، وماهو الفرق بين المدار الرابط والمدار مضاد للربط.

٤- بيّن كيف تكتب عبارة المدار الجزيئي Ψ في طريقة التركيب الخطّي للمدارات الذرية، ثم اكتب المعادلات التحولية (secular equations) التي تؤدي إليها طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية والتي تستخدم لحساب الأمثال في المدارات.

٥- ارسم الخطوط البيانية التي تبين تحولات طاقة المدار $1\sigma_g$ و $1\sigma_u^*$ في الجزيء H_2^+.

٦- ماهو تكامل التغطية، وماهي أهميته في طريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية؟ .

٧- بيّن متى يكون تكامل التغطية معدوماً بين مدارين ذريين. كيف يستفاد من هذه المعرفة في اختيار المدارت الذرية التي تدخل في تركيب مدار جزيئي؟ .

٨- اشرح كيف تتوزع الشحنة الالكترونية (كثافة الاحتمال) بين النواتين في المدار الرابط $2\sigma_g$ ؟ .

٩- ماهي المدارات الجزيئية في الجزيئات المتجانسة متعددة الالكترونات، اذكر كيف تملأ المدارات بالالكترونات. أعط مثالاً؟ .

١٠- اكتب التشكل الالكتروني لكل من F_2, O_2, C_2, Li_2 في حالة الاستقرار.

١١- ماهي العلاقة بين قوة الرابطة ورتبة الرابطة؟ .

١٢- ماهي رتبة الرابطة في الجزيئات المذكورة في السؤال (١٠)؟ .

١٣- ماهي الحالة الكوانتية التي تمثل حالة الاستقرار لكل من O_2^+ و O_2. ماهو الرمز المستخدم لتمثيل كل حالة منهما. هل الحالتان هما أحادية، ثنائية أم ثلاثية؟ .

١٤- اكتب المعين (determinant) الذي يمثل تابع موجة H_2 في حالة الاستقرار ثم اكتب العلاقة التي تعطي طاقة هذا الجزيء. اشرح معاني التكاملات التي تظهر في عبارة الطاقة.

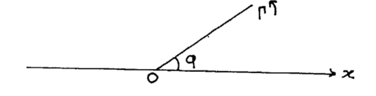
١٥- اكتب عبارة تسمح بحساب طاقة التأين للجزيء Li_2؟ .

١٦- صف المدارات الجزيئية في الجزيئات الثنائية اللامتجانسة؟

١٧- اكتب التشكل الالكتروني لكل من: LiH و CO و HF في حالة الاستقرار! .

تمارين:

١- ارسم المحل الهندسي لمواضع النقطة M التي تقع على المحور Γ (انظر الشكل التالي) وبعدها عن المبدأ O يساوي إلى $2 \cos \lambda \phi$ وذلك عندما يدور المحور Γ في مستوي الشكل حول النقطة O . ϕ هي الزاوية بين Γ والمحور الثابت $\vec{oz}$.



ارسم الشكل الناتج في الحالات التالية:

$\lambda = 2 \quad , \quad \lambda = 1 \quad , \quad \lambda = 0$

٢- أعد نفس السؤال السابق بفرض بعد النقطة M عن O يساوي إلى $2\sin\lambda\phi$.
قارن الأشكال الناتجة مع الأشكال في السؤال السابق.

٣- ارسم الخط البياني لتحولات تكامل التغطية S_{ab} بين المدارين الذريين $1s_a$ و $1s_b$ في H_2^+ بتابعية المسافة R بين النواتين (استخدم ٢٦). ثم ارسم تحولات كل من التكاملين H_{ab} و H_{aa} (استخدم ٢٧ و ٢٨). قارن الخطوط البيانية الناتجة مع الخطوط في الشكل (٦).

٤- احسب طاقة الجزيء H_2^+ من أجل $R = 2\ a_0$ و $R = 5\ a_0$.

٥- احسب طاقة الرابطة في H_2^+.

٦- اكتب العلاقة التي تعطي طاقة تأين الجزيء C_2.

٧- اكتب العلاقة التي تعطي طاقة تهيج C_2 من حالة الاستقرار إلى حالة التهيج الأولى.

٨- احسب رتبة الرابطة في كل من الجزيئات الأيونية التالية:

$$He_2^-, Be_2^+, Be_2^-, F_2^+, F_2^-, Ne_2^+, CO^+, NO^+$$

٩- إن المدار الجزيئي التالي: $\psi = \left(1s_a - 1s_b\right)$ هو مدار مضاد للربط وهو غير منظم. نظم هذا التابع (أي اضربه بثابته بحيث يصبح منظماً. عيّن ماهي هذه الثابتة وماعلاقتها بتكامل التغطية بين المدارين $1s_a$ و $1s_b$).

١٠- اشرح كيف يمكن تفسير الخصائص المغناطيسية استناداً إلى طريقة المدارات الجزيئية.

١١- نعرف المؤثر Π بالعلاقة التالية:

$$\Pi f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$$

أي هو مؤثر إذا أثر على تابع، تتغير إشارة الإحداثيات فيه. يدعى المؤثر Π مؤثر

المساواة أو Parity operator ، من خصائص هذا المؤثر أنه إذا أثر مرتين على التابع ينتج التابع نفسه أي :

$$\Pi^2 f\ (x, y, z) = \Pi\ (\Pi f\ (x, y, z) = f\ (x, y, z)$$

برهن مايلي :

أ - إذا كان تابع ما f (x, y, z) تابعاً خاصاً لـ Π فإن قيمته الخاصة هي إما (+1) وإما (-1) .

ب - إذا كانت الطاقة الكامنة V في الهاملتوني $H = T + V$ تابعاً زوجياً للإحداثيات ، أي إذا كان $V\ (x, y, z) = +\ V\ (-x, -y, -z)$ فإن الهاملتوني يتبادل مع Π ، أي :

$$H.\ \Pi = \Pi.\ H$$

نقول في هذه الحالة أن مُبادل H و Π يساوي الصفر ونكتب :

$$[H, \Pi] = 0$$

جـ - إذا كان لـ H و Π مبادل يساوي الصفر تكون توابع الموجة (التوابع الخاصة لـ H) هي أيضاً توابع خاصة للمؤثر Π . وهذا يعني أن التوابع ψ في هذه الحالة هي توابع موجبة أو سالبة .

الفصل العاشر

الجزيئات متعددة الذرات والروابط الكيميائية

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- التعرف على الأسس التي تقوم عليها طريقتا : الرابطة التكافؤية والمدارات الجزيئة في ايجاد توابع الموجة للجزيئات .

٢- أن يدرس الطالب بعض المفاهيم في الكيمياء مثل مفهوم الطنين (الرنين) ومفهوم التهجين.

٣- أن يدرك مزايا طريقة الرابطة التكافؤية ومزايا طريقة المدارات الجزيئية.

٤- أن يتعلم كيفية اجراء الحسابات استناد إلى طريقة هوكل ويرى بعض تطبيقات هذه الطريقة.

٥- أن يُكون الطالب فكرة عن طريقة الـSCF ومستويات التقريب في الحسابات.

٦- يهدف هذا الفصل إلى اكساب الطالب قدرة اجراء الحسابات بالطرق المبسطة مثل طريقة هوكل، ثم أن يدرك أن الحسابات الدقيقة والمعقدة تتطلب استخدام برامج على الحاسب الألكتروني.

يجب أن يكون باستطاعة الطالب في نهاية هذا الفصل أن يحسب مستويات طاقة الالكترونات π في الهيدروكربونات المترافقة وأن يحسب المدارات وكثافة الشحنات ورتبة الرابطة. كما يجب أن يكون باستطاعته استخدام طريقة هوكل الموسعة.

مقدمة:

لا تختلف دراسة الجزيئات متعددة الذرات من الوجهة النظرية عن دراسة الجزيئات ثنائية الذرة. لكن صعوبة حل معادلة شرودنغر تتزايد مع تزايد عدد الالكترونات وعدد النوى في الجزيء. ومع ذلك، إذا أهملت التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات فان المسألة تعود حينئذ إلى مجموعة معادلات كل واحدة منها تتعلق باحداثيات الكترون واحد يتحرك في الحقل الناتج عن النوى. يمكن بهذه الطريقة الحصول على بعض الحلول التقريبية لمعادلة الموجة. إلا أن اهمال التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات يؤدي إلى أخطاء كبيرة في حساب خصائص الجزيئات نظراً لأن عدد الالكترونات في الجزيئات متعددة الذرات كبير عادة. هناك طرق تقريبية يلجأ اليها لتذليل الصعوبات الرياضية الناتجة عن ادخال التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات في معادلة شرودنغر، ومعظم هذه الطرق يقوم على الأسس التالية:

تفصل حركة الالكترونات عن حركة النوى وذلك استناداً إلى تقريب بورن-اوبنهايمر. إن الأخطاء الناتجة عن هذا التقريب قليلة في الجزيئات الكبيرة. يعتبر الجزيء أيضا في الحالة العامة مكوناً من منطقتين رئيسستين، منطقة القلب (بضم القاف أو كسرها) ومنطقة الروابط. يتألف قُلب الجزيء من النوى والالكترونات العميقة التي لا تساهم في تشكيل الروابط الكيميائية، مثل الالكترونات في الطبقات 1s في ذرات الجزيء، بينما تتألف منطقة الروابط من جميع الالكترونات التي تساهم في تشكيل الروابط. تدعى هذه الالكترونات عادة الكترونات التكافؤ، وهي تأتي غالباً من الطبقات السطحية في الذرات. يستند هذا التقسيم إلى الملاحظة التالية: إذا كانت المدارات الذرية في ذرات الجزيء لا

تتداخل فيما بينها، بمعنى أن تكامل التغطية فيما بينها معدوم، فانها لا تشكل مدارات جزيئية ولا تشكل روابط. إن المدرات الذرية الداخلية في ذرات الجزيء لا تتداخل فيما بينها وهي تبقى لذلك على حالها في معظم الأحوال. تساهم هذه المدارات في فعل الحجب الإلكتروني للنواة، ولكنها لا تساهم في تشكيل الروابط. أما تكاملات التغطية بين المدارات الذرية السطحية في ذرات الجزيء فهي عادة كبيرة (لا تنعدم هذه التكاملات إلا إذا كان هناك تباين في الخصائص التناظرية للمدارات الذرية السطحية). وهي تدخل في تشكيل الروابط الكيميائية.

هناك طريقتان لدراسة الروابط الكيميائية في الجزيئات. في الطريقة الأولى تعتبر الوابطة مكونة من زوج الالكترونات وهي تتمركز بين الذرتين المرتبطتين إحداهما بالأخرى داخل الجزيء. لقد احتفظت هذه الطريقة بالمفهوم الكيميائي للرابطة وهي تدعى الرابطة التكافؤية valence bond method. أما الطريقة الثانية فهي طريقة المدارات الجزيئية، حيث ينظر إلى الروابط على أنها مكونة من مدارات جزيئية تغطي الجزيء بكامله. يمكن حساب المدارات الجزيئية بطريقة التركيب الخطي للمدارات الذرية(LCAO) التي سبق الكلام عنها عند دراسة الجزيئات ثنائية الذرة. لكل طريقة من هاتين الطريقتين في دراسة الروابط، بعض المزايا، هذا مع العلم أن طريقة المدارات الجزيئية هي الطريقة السائدة، وتؤدي إلى توضيح العديد من خصائص الجزيئات، وقد انتشر استخدامها بشكل واسع في كل مجالات الكيمياء.

طريقة الرابطة التكافؤية والروابط المتمركزة:

إن مفهوم رابطة التكافؤ (أو الرابطة التساهمية covalent bond) في نظرية

لويس المتعلقة بالروابط يقوم على أساس أن الرابطة تنشأ من تشارك الذرتين المرتبطتين إحداهما بالأخرى بالكترونين بحيث يصبح في الطبقة السطحية لكل ذرة ثمانية الكترونات. يعرف هذا المبدأ باسم قاعدة الثمانية، علماً بأن لهذه القاعدة شذوذاً، لا سيما في المركبات التي تحوي عناصر انتقالية. لقد قامت طريقة رابطة التكافؤ في كيمياء الكم على أساس هذا المفهوم، أي مفهوم الرابطة التساهمية كما في نظرية لويس. سنشرح هذه الطريقة عن طريق مثال جزيء الهيدروجين. يوجد في الجزيء H_2 الكترونان تشترك بهما الذرتان، ويكون لكل منهما طبقة الكترونية سطحية فيها الكترونان كما في ذرة الهيليوم He المستقرة. لقد وضع الكيميائيان هايتلر ولندن عام ١٩٢٧ أول صياغة كوانتيه (كمية) للرابطة في جزيء H_2 وذلك كما يلي:

إن الهاملتوني في جزيء الهيدروجين في جملة الواحدات الذرية هو:

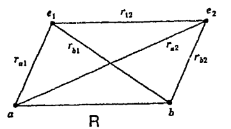
$$H = h_a(1) + h_b(2) - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \qquad (١)$$

حيث:

$$h_a(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} \qquad (٢-آ)$$

$$h_b(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}} \qquad (٢-ب)$$

r_{1a} و r_{1b} هما بعدا الالكترون الأول عن النواتين a و b (شكل١) وr_{2a} و r_{2b} بعدا الالكترون الثاني عن النواتين. أما بقية الرموز فهي موضحة على الشكل (١).



شكل (١) جزئ الهيدروجين

إن وجود الحد $\frac{1}{R}$ في الهاملتوني لا يسبب صعوبات رياضية في حل معادلة شرودنغر، لأنه يمكننا اعتبار المسافة بين النواتين، بمثابة وسيط استناداً إلى تقريب بورن -اوبنهايمر، أي يمكننا اعتبار R ثابتة. لكن الصعوبة تنشأ عن وجود الحد $1 / r_{12}$ الذي يمثل الطاقة الكامنة الكولومية الناتجة عن تدافع الالكترونين. هذا الحد، يجعل استخدام طريقة فصل المتحولات في حل معادلة شرودنغر غير ممكن. لكن يمكن اللجوء إلى التقريب التالي: إذا كانت الذرتان a و b بعيدتين احداهما عن الأخرى. يكون التأثير المتبادل بينهما معدوماً ($R = \infty$) أو مهملاً.

وفي هذه الحالة يمكن كتابة الهاملتوني لجملة الذرتين a و b على النحو التالي:

$$H' = h_a (1) + h_b (2) \qquad (٣)$$

ومعادلة شرودنغر لهذه الجملة:

$$H' \psi (1, 2) = E' \psi (1, 2) \qquad (٤)$$

يمكن حلها بطريقة فصل المتحولات. هذا يعني أنه يمكن إيجاد حل لها

$\psi(1, 2)$، على شكل جداء تابعين (دالتين) أحدهما تابع لاحداثيات الالكترون 1 والآخر تابع لاحداثيات الالكترون 2. إن أبسط الحلول هي:

$$\phi_a(1).\ \phi_b(2) \quad , \quad \phi_b(1)\ \phi_a(2) \tag{٤}$$

حيث ϕ_a يمثل مدار 1s على النواة a و ϕ_b يمثل مدار 1s على النواة b. يشير الرقمان 1 و 2 إلى الالكترونين الأول والثاني. نظراً لتماثل الالكترونات وعدم القدرة على التمييز فيما بينهما فإن كلا الحلين (٤) هو حل لمعادلة شرودنغر. هذا يعني أن أي تركيب خطي منهما هو أيضًا حل لمعادلة شرودنغر. يمكن أن نعتبر إذن الحلول الخاصة لمعادلة شرودنغر لجملة ذرتين من الهيدروجين (بعيدتين عن بعضهما البعض) هي من الشكل:

$$\psi \pm = N \pm \left(\phi_a(1)\ \phi_b(2) \pm \phi_b(1)\ \phi_a(2) \right) \tag{٥}$$

حيث $N \pm$ هي ثابتة التنظيم.

لكن ماذا يحصل عندما تكون المسافة R بين الذرتين a و b صغيرة أو محدودة القيمة؟ يفترض في طريقة الرابطة التكافؤية، التي نحن في صدد الحديث عنها، أن حل معادلة شرودنغر يبقى له الشكل (٥). أيضاً، على أن تحسب الطاقة باستخدام دستور القيمة المتوسطة والهاملتوني الصحيح المعطى في العلاقة (١).

إن أحد التابعين في (٥) وهو $\psi_+(1, 2)$ يمثل حالة الاستقرار في H_2، بينما الآخر، $\psi_-(1, 2)$ يمثل حالة التهيج. يمكن التأكد في الواقع من هذا الكلام عن طريق مقارنة كثافة الشحنات الالكترونية ψ_+^2 و ψ_-^2 مع كثافة الشحنات التي كنا درسناها في طريقة المدارات الجزيئية في الفصل السابق. في الحالة $\psi_+(1, 2)$ يحصل تزايد في كثافة الشحنة الالكترونية بين النواتين a و b مما يساعد على

الاستقرار، ويجعل طاقة الجزيء أقل من مجموع طاقتي ذرتي الهيدروجين المنفصلتين إحداهما عن الأخرى. أما في الحالة $\psi_-(1, 2)$ فيحصل تناقص في كثافة الشحنة الالكترونية بين النواتين مما يجعل النواتين a وb تتنافران بقوة أكبر وهذا يؤدي إلى عدم الاستقرار. إن طاقة الجزيء H_2 في هذه الحالة تصبح أكبر من مجموع طاقتي الذرتين a و b المستقلتين إحداهما عن الأخرى.

لنحسب الآن كثافة الاحتمال الالكترونية لالكترونين في H_2 باستخدام التابعين (٥):

$$\rho_\pm (1, 2) = \psi_\pm^2 (1, 2) =$$

$$N_\pm^2 \left[\phi_a^2 (1) \phi_b^2 (2) + \phi_b^2 (1) \phi_a^2 (2) \pm 2 \phi_a(1) \phi_b(1) \phi_a (2) \phi_b(2) \right] \quad (٦)$$

إن اشارة + تقابل التابع ψ_+ ، واشارة - تقابل التابع ψ_-. يمثل المقدار $\rho_\pm(1, 2)$ احتمال وجود أحد الالكترونين في نقطة معينة مع وجود الالكترون الآخر في نقطة أخرى محددة. للحصول على كثافة الاحتمال الالكترونية الناتجة عن الكترون واحد (بغض النظر عن مكان وجود الالكترون الثاني)، نكامل المقدار $\rho_\pm(1, 2)$ بالنسبة لاحداثيات أحد الالكترونين، 2 مثلاً فنحصل على:

$$\rho_\pm (1) = \int \rho_\pm (1, 2) \, d v_2 =$$

$$= N_\pm^2 \left[\phi_a^2 (1) + \phi_b^2 (1) \pm 2 S_{ab} \phi_a(1) \phi_b(1) \right] \quad (٧)$$

حيث S_{ab} هو تكامل التغطية بين المدارين ϕ_a و ϕ_b:

$$S_{ab} = \int \phi_a(2)\,\phi_b(2)\,d\,v_2 \qquad (٨)$$

يدعى المقدار $\phi_a(1).\ \phi_b(1)$ S_{ab} كثافة التغطية. تبلغ هده الكثافة قيمتها العظمى بين النواتين، لذلك نرى أنه في الحالة $\psi_+(1, 2)$ ، تكون الكثافة الالكترونية بين النواتين أكبر من الكثافة $\phi_a^2(1)+\phi_b^2(1)$ الناتجة عن الذرتين فيما لو لم تتشكل الرابطة بينهما. أما في الحالة $\psi_-(1, 2)$ تكون الكثافة الالكترونية أقل من الكثافة الناتجة عن الذرتين قبل حصول التفاعل بينهما. نستنتج إذن أن ψ_+ يمثل رابطة مستقرة، بينما ψ_- يمثل رابطة غير مستقرة. يقال أن ψ_+ يمثل حالة رابطة (bonding state) بينما يمثل ψ_- حالة مضادة للربط (antiboding state).

إن التابعين (٥) يمثلان الجزء المكاني من توابع الموجة الالكترونية للجزيء H_2 ويجب ضربهما بتوابع سبينية للحصول على توابع موجة تصف حالات الجزيء وصفاً كاملاً. يجب أن تكون توابع الموجة الناتجة عكس تناظرية بالنسبة لتبادل موضعي الكترونين أحدهما مع الآخر، وذلك استناداً إلى مبدأ باولي. إن التابع ψ_+ (المعادلة ٥) هو تناظري، لذلك يجب ضربه بتابع سبيني عكس تناظري ليكون التابع النهائي عكس تناظري. أما التابع ψ_- فهو عكس تناظري ويجب ضربه بتابع سبيني تناظري. يحوي جزيء H_2 الكترونين وهناك تابع سبيني واحد عكس تناظري يمكن انشاؤه لهذين الالكترونين وهو:

$$\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2) \qquad (٩)$$

أما التوابع السبينية التناظرية للالكترونين فهي:

$$\alpha(1)\,\alpha(2)$$
$$\alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2) \qquad (١٠)$$
$$\beta(1)\,\beta(2)$$

إن حالة الاستقرار في H_2 تمثل إذن بجداء ψ_+ بالتابع (٩) أي:

$$^1\psi(1,2)=\psi_+(1,2)\left[\alpha(1)\,\beta(2)-\beta(1)\,\alpha(2)\right] \qquad (١١)$$

إن مسقط محصلة السبينات على محور الرابطة، في هذه الحالة معدوم، ($S=0$, $M_s=0$)وبالتالي فان هذه الحالة هي أحادية (singlet). إذا ضربنا الآن التابع $\psi_(1, 2)$ (المعادلة ٥) في كل من التوابع (١٠) نحصل على ثلاثة توابع، تقابل: $M_s=1,0,-1$, ($S=1$) تمثل هذه التوابع ثلاثية (triplet):

$$^3\psi(1,2)=\psi_-(1,2)\,.\left|\begin{array}{l}\alpha(1)\,\alpha(2)\\ \alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2)\\ \beta(1)\,\beta(2)\end{array}\right. \qquad (١٢)$$

لنحسب الآن طاقة الجزيء H_2 في الحالة $^1\psi(1,2)$ باستخدام دستور القيمة المتوسطة. نكتب الهاملتوني H على الشل التالي:

$$H=h_a(1)+h_b(2)+h' \qquad (١٣)$$

حيث:

$$h'=-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R} \qquad (١٤)$$

و h_a و h_b مغطيان بالعلاقتين (٢). إن طاقة H_2 في الحالة $^1\psi(1, 2)$ تساوي:

$$^1E = < H > = N_+^2 \int \; ^1\psi H \; ^1\psi \, d v_1 \, d v_2 \, d s_1 \, d s_2$$

حيث s_1 و s_2 المتحولات السبينية. بما أن H لا يتعلق بالسبينات يمكن اجراء التكامل بالنسبة للجزء السبيني من التابع ψ^1 والحصول على:

$$^1E = N_+^2 \int \psi_+ H \psi_+ \, d v_1 \, d v_2 \qquad (١٥)$$

إذا عوضنا ψ_+ من (٥) نحصل على مايلي:

$$^1E = 2 N_+^2 \left[h_a^{aa} + h_a^{bb} + h_a^{ab} + h_a^{ba} + Q + A \right] \qquad (١٦)$$

حيث:

$$h_a^{aa} = \int \phi_a(1) \, h_a(1) \, \phi_a(1) \, d v_1$$

$$h_a^{bb} = \int \phi_b(1) \, h_a(1) \, \phi_b(1) \, d v_1$$

$$h_a^{ab} = \int \phi_a(1) \, h_a(1) \, \phi_b(1) \, d v_1 = h_a^{ba} \qquad (١٧)$$

$$Q = \int \int \phi_a(1) \, \phi_b(2) \, h' \, \phi_a(1) \, \phi_b(2) \, d v_1 \, d v_2$$

$$A = \int \int \phi_a(1) \, \phi_b(2) \, h' \, \phi_b(1) \, \phi_a(2) \, d v_1 \, d v_2$$

بما أن ϕ_a و ϕ_b توابع ذرية هيدروجينية فهي حلول لمعادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين:

$$h_a \phi_a (1) = \varepsilon \phi_a (1)$$
(١٨)
$$h_b \phi_b (1) = \varepsilon \phi_b (1)$$

حيث ε الطاقة المقابلة للمدار ϕ_a (أو ϕ_b) في ذرة الهيدروجين، وهي معلومة. إذا ضربنا طرفي المعادلتين (١٨) بـ ϕ_a (1) أو $\phi_b(1)$ وكاملنا نجد أن $\varepsilon = h_a^{aa} = h_b^{bb}$. يمكن أن نكتب أيضاً $\varepsilon\, S_{ab}$. $h_a^{ab} = h_a^{ba} = S_{ab}$ حيث S_{ab} تكامل التغطية بين المدارين الذريين ϕ_a و ϕ_b . إذا عوضنا في (١٦) نصل إلى العلاقة التالية:

$$^1E = 2\, N_+^2 \left[2\, \varepsilon \left(1 + S_{ab} \right) + Q + A \right] \qquad (١٩)$$

يساوي ثابت التنظيم $N_\pm$ إلى:

$$N_\pm = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 \pm S_{ab})}} \qquad (٢٠)$$

هكذ نجد أن:

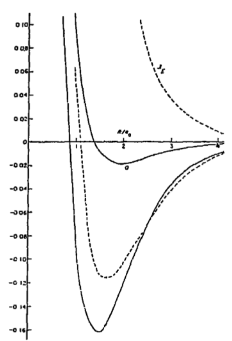
$$^1E = 2\, \varepsilon + 2\, N_+^2\, (Q + A) \qquad (٢١)$$

إذا حسبنا طاقة H_2 في الحالة $^3\psi$ بنفس الطريقة نجد:

$$^3E = 2\, \varepsilon + 2\, N_-^2\, (Q - A) \qquad (٢٢)$$

يدعى التكامل Q تكامل كولوم، كما يدعى التكامل A تكامل التبادل. يبين

الشكل (٢) تغيرات التكاملين Q و A وكذلك تغيرات ^1E و ^3E بتابعية المسافة R بين النواتين a و b .



شكل (٢) تحولات Q و A و ^1E و ^3E في جزئ H_2 استناداً إلى نظرية التكافؤ

تمر الطاقة ^1E بنهاية صغرى، بينما لا يوجد في منحني ^3E نهاية صغرى. هذا يؤكد أن الحالة $^1\psi$ هي حالة الاستقرار في الجزي H_2 بينما الحالة $^3\psi$ غير مستقرة.

تتميز طريقة الرابطة التكافؤية في دراسة الجزيء H_2 بأنها تتنبأ عن الوضع الصحيح للجزيء عندما تزداد R إلى ما لا نهاية حيث يتحول الجزيء إلى ذرتين من الهيدروجين، وتنتهي الطاقة E إلى 2ε . أما طريقة المدارات الجزيئية فتؤدي، عندما تزداد R إلى اللأنهاية، إلى مجموعة من بروتون و H وهذا خلاف الواقع.

أما عند وضع التوازن لـ H_2 فكلا الطريقتين تعطي وصفاً صحيحاً للجزيء. سنبين فيما بعد كيف يمكن تحسين طريقة المدارات الجزيئية لكي تعطي وصفاً صحيحاً للجزيء عندما تزداد R. على الرغم من هذه الميزة لطريقة الرابطة التكافؤية، فإنها لم تستطع على مر السنين، منافسة طريقة المدارات الجزيئية نظراً لأن هذه الأخيرة لها قدرة كبيرة على تفسير خصائص كيميائية وفيزيائية كثيرة دون حاجة إلى اجراء حسابات طويلة ومعقدة كما هي الحال في طريقة الرابطة التكافؤية. تبقى مع ذلك هناك أهمية تاريخية للطريقة الأخيرة، كما أنها لا تزال تستخدم في دراسة الروابط الكيميائيةولا تزال بعض المفاهيم التي أدخلتها في الكيمياء سائدة مثل مفهوم حالة التكافؤ(Valence state)، ومفهوم التهجين، (hybridization) ومفهوم الطنين (resonance). يمكن أن تتشكل الرابطة بين الذرتين عن طريق التشارك في الالكترونات في المدارات الذرية غير المدار 1s أيضاً، ويمكن انشاء توابع تمثل الروابط في الجزيء بطريقة مماثلة للطريقة التي تقدم شرحها في دراسة H_2. إن تابع الموجة النهائي للجزيء هو حاصل جداء التوابع التي تمثل الروابط في هذا الجزيء.

حالات التكافؤ والتهجين:

يمكن شرح مفهومي حالة التكافؤ والتهجين عن طريق دراسة الروابط في مركبات الكاربون. إن التشكل الأدنى طاقة لذرة الكربون هو: $1s^2\ 2s^2\ 2P^2$. يوجد في هذا التشكل الكترونان غير زوجيين في مدارين 2P، ويتوقع استناداً إلى نظرية رابطة التكافؤ، أن يكون الكاربون ثنائي التكافؤ، أي أن يشكل رابطتين بينهما زاوية تساوي °90، وهي الزاوية بين محوري مدارين من النوع 2 P. لكن الواقع هو أن الكربون رباعي التكافؤ في معظم مركباته. يمكن انشاء أربع روابط

تكافؤ في الكاربون عن طريق ترقية الكترون من المدار 2s إلى مدار خال2P ، حيث يصبح هناك أربعة الكترونات فردية. تحتاج عملية الترقية هذه إلى حوالي 400 KJ/mol. يتم التعويض عن هذه الطاقة المصروفة من الطاقة التي تنتج عندما تتشكل الروابط الأربع حول الكاربون. لا تكفي ترقية الكترون من المدار 2s إلى المدار 2P وحدها لتفسير حدوث أربع روابط متكافئة، لأن الروابط التي تشكلها الالكترونات الثلاثة في المدارات 2P متكافئة فيما بينها وتصنع زاوية مساوية لـ 90° درجة، بينما هي مختلفة عن الرابطة التي يشكلها الالكترون الموجود في 2s. لكن التجربة تبين أن الروابط في CH_4 مثلاً متكافئة، وتصنع فيما بينها زوايا متساوية وتساوي (109°).

لقد رأينا في الفصل الثامن أن التشكل $1s^2\ 2s^2\ 2P^2$ لذرة الكاربون يؤدي إلى الحدود ^3P و^1D و ^1S . هذه الحدود (أو مستويات الطاقة) هي حدود طيفية، بمعنى أنه يمكن الكشف عن وجودها من دراسة الطيف التجريبي للذرة. إن التشكل الناتج عن ترقية الكترون 2s إلى مدار2P هو: $1s^2\ 2s\ \ 2P^3$ وهو يؤدي إلى عدد من الحدود الطيفية هي: $^5S,\ ^3S,\ ^3P,\ ^1P,\ ^3D,\ ^1D$ ، وأخفضها طاقة هو ^5S . على الرغم من ذلك، لا يمكن تمثيل الروابط في ذرة الكربون استناداً إلى الحد^5S ، لأن هذا الحد يؤدي إلى ثلاث روابط متكافئة مشكلة من الالكترونات $2P^3$ ، ورابطة رابعة مختلفة متشكلة من الالكترون 2s كما ذكرنا أعلاه. نستنتج إذن أن حالة الكاربون في الجزيء CH_4 ليست حالة طيفية محددة، أي لا تنتمي إلى الحدود الطيفية المذكورة بل لابد ان تكون مزيجاً، أو تركيباً خطياً من حالات طيفية. تدعى هذه الحالة: حالة تكافؤ (valence state).

إن حالة التكافؤ ليست حالة طيفية، لهذا لا يمكن مشاهدتها عن طريق دراسة

الطيف. إنها مفهوم يسمح بوصف حالة الذرة عندما تكون مرتبطة بذرات أخرى داخل الجزيء. لقد أمكن بيان أن حالة ذرة الكاربون المرتبطة بأربع روابط متكافئة هي تركيب خطي من عدد من الحالات الطيفية التي تنتمي إلى عدد من الحدود، لكننا لن نذكر تفصيلات هذا التركيب هنا، أي أننا لن نعطي هنا توابع الموجة التي تمثل حالات التكافؤ، بل سنكتفي ببيان نوع المدارات الذرية التي تدخل في تركيب الروابط وهذا ينقلنا للحديث عن التهجين.

من الواضح ان المدارات الذرية التي تدخل في تشكيل أربع روابط متكافئة لذرة الكاربون لابد أن تكون مدارات متماثلة أو متكافئة وتصنع فيما بينها زوايا متساوية، كل منها تساوى °109. يمكن الوصول إلى مدارات ذرية تحقق هذه الشروط عن طريق تركيب المدارات 2s و 2P. تدعى المدارات الناتجة مدارات هجينة.

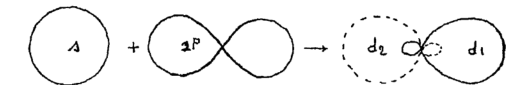
هناك عدة أنواع للمدارات الهجينة نذكر منها مايلي:

١- **المدارات الهجينة من النوع sp** : يمكن الحصول من أحد المدارات P والمدار S على تركيبين خطيين (أي مدارين) منظمين هما:

$$d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p) \qquad (٢٢-آ)$$

$$d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p) \qquad (٢٢-ب)$$

إن الزاوية بين محوري هذين المدارين تساوى °180. يبين المخطط على الشكل (٣) شكلي هذين المدارين.



شكل (٣) : المدارات الهجينة من النوع sP

تدعى المدارات الهجينة المكونة من المدارين p و s المدارات (sp) كما تدعى أيضا المدارات القطرية نظراً لأن محاورها تصنع زاوية °180 فيما بينها.

٢- المدارات الهجينة من النوع sp^2 : يمكن الحصول من المدار s ومدارين من المدارات الثلاثة p ، على ثلاثة مدارات هجينة تصنع محاورها فيما بينها زوايا متساوية كل منها تساوي °120 ، وهي:

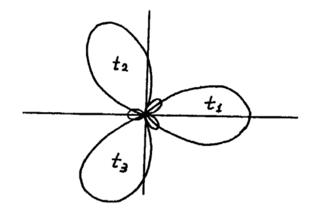
$$t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \sqrt{2}\,p_x\right) \qquad (\text{٢٣-آ})$$

$$t_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}\,p_y\right) \qquad (\text{٢٣-ب})$$

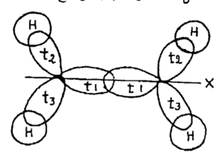
$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}\,p_y\right) \qquad (\text{٢٣-جـ})$$

يبين المخطط على الشكل (٤) أشكال هذه المدارات وهي تدعى مدارات من النوع (sp^2) أو مدارت ثلاثية القطر (trigonal). تقع محاور هذه المدارات في مستوى واحد. نجد هذا النوع من المدارات في المركبات الهيدروكاربونية التي فيها رابطة مضاعفة مثل مركب الايثيلين، C_2H_4. إذا اعتبرنا محور تناظر الجزيء

الذي يمر بذرتي الكربون هو المحور $\overrightarrow{ox}$ نرى أن المدارين t_1 على ذرتي الكربون يشكلان رابطة من النوع σ بين هاتين الذرتين، (الشكل ٥)، بينما يشكل كل من المدارين t_2 و t_3 على ذرة الكربون الأولى أو الثانية رابطة σ مع مدار 1s من ذرة هيدروجين. هكذا تتشكل في جزيء الايثلين خمس روابط σ تقع محاورها في مستو واحد هو المستوى oxy. أما المدارين P_z على ذرتي الكاربون (غير مبينين في الشكل ٥)، فلا يدخلان في تشكيل الروابطσ ، لكنهما يشكلان رابطة من نوع آخر تدعى الرابطة π . هذا يعني أنه تتشكل بين ذرتي الكاربون هنا رابطة مضاعفة. إحداهما من النوعσ والأخرى من النوع π .



شكل (٤): المدارات الهجينة من النوع (sP^2)



شكل (٥): الروابط σ في جزيء الايثيلين

٣- المدارات الهجينة من النوع ($s\,p^3$): يمكن الحصول من المدارات s وp_x و p_y وp_z على أربعة مدارات متكافئة تصنع محاورها فيما بينها زاويا متساوية كل منها تساوي °109 تقريباً ، هذه المدارات هي:

$$T_1 = \frac{1}{2}\left(s + p_x + p_y + p_z\right) \qquad (٢٤-آ)$$

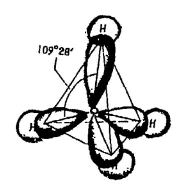
$$T_2 = \frac{1}{2}\left(s + p_x - p_y - p_z\right) \qquad (٢٤-ب)$$

$$T_3 = \frac{1}{2}\left(s - p_x + p_y - p_z\right) \qquad (٢٤-جـ)$$

$$T_4 = \frac{1}{2}\left(s - p_x - p_y + p_z\right) \qquad (٢٤-د)$$

تتجه محاورهذه المدارات نحو رؤوس هرم رباعي الوجوه تقع الذرة في مركزه كما هو مبين على الشكل (٦). تشكل هذه المدارات روابط من النوع σ مع مدارات من ذرات أخرى.

إن المدارات الذرية التي تدخل في تشكيل الروابط C-H في مركب الميثان مثلاً هي مدارات من النوع ($s\,p^x$) المتمركزة على ذرة الكربون. كل مدار منها يشكل رابطة σ مع مدار 1s من ذرة هيدروجين.

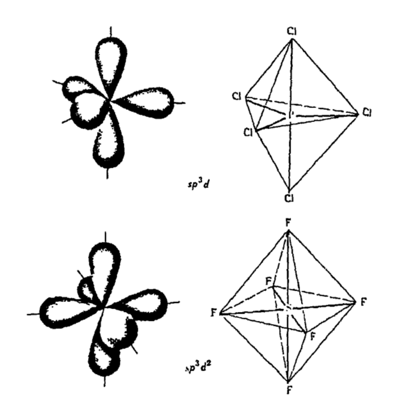


شكل (٦): مدارات هجينة من النوع (sp^3) تتجه محاورها نحو رؤوس هرم رباعي

يمكن الحصول على مدارات هجينة من أنواع أخرى بدءاً من المدارات الذرية p,s و d نذكر منها على سبيل المثال النوعين التاليين من المدارات الهجينة التي يدخل في تركيبها مدارات ذرية من النوع d :

٤- المدارات الهجينة من النوع sP^3d : يمكن الحصول من المدارات s و P_x و P_y و P_z و d على خمسة مدارات هجينة، ثلاثة منها تصنع محاورها فيما بينها زوايا مساوية إلى °120 والاثنان الآخران محوراهما عموديان على محاور الأولى. يبين الشكل (٧) اتجاهات محاورهذه المدارات، نجد هذا النوع من المدارات في المركب $P\,Cl_5$ مثلا.

٥- المدارات الهجينة من النوع $s\,P^3d^2$: تنشأ هذه المدارات من المدارات الذرية s, P_x ، P_y ، P_z ، ومدارين من النوع d، وعددها ستة مدارات، تصنع محاورها مع بعضها البعض زوايا متساوية تساوي°90 درجة. كما هو مبين على الشكل ((٧). نجد هذا النوع من المدارات في مركب $S\,F_6$ مثلا.



الشكل ((٧)) : المدارات الهجينة من النوعين $s\,P^3\,d$ ، $s\,P^3\,d^2$

الطنين والأشكال القانونية:

هنالك عدد كبير من الجزيئات والايونات لا يمكن تمثيلها ببنية تكافؤية واحدة ذات روابط أحادية أو روابط متعددة. مثلاً، في حمض الخل يختلف طول الرابطتين كاربون-أوكسجين، عن بعضهما البعض ويمكن تمثيل هذا المركب ببنية أو صيغة واحدة هي :

$CH_3 - C(=\ddot{O}:) - \ddot{\underset{..}{O}}H$ $\qquad$ $CH_3 - C(-\,:\ddot{O}:) = \ddot{O}H$

ولكن في أيون الاسيتات يتساوى طولا الرابطتين: كاربون–أوكسجين كما تتوزع الشحنة السالبة بالتساوي على ذرتي الاوكسجين ولايمكن تمثيل هذه البنية بالصيغة الكلاسيكية A، المبينة فيما يلي:

$$CH_3-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown O^-}{}} \qquad\qquad CH_3-C\overset{\displaystyle \cdots O^{-1/2}}{\underset{\displaystyle \cdots O^{-1/2}}{}}$$

A   B

ويجب علينا هنا إما أن نعتمد صيغة غير مألوفة مثل الصيغة B أو أن نفتش عن طريقة أخرى لتمثيل الاسيتات. إن الجواب على هذه المشكلة يعطى من خلال نظرية الطنين الكلاسيكية، علماً بأن هذه النظرية ليس لها ضرورة من وجهة نظر المدارات الجزيئية، لكن استعمالها لازال شائعاً لاسيما من قبل الكيميائين العضويين لذلك رأينا أن تحدث عنها قليلاً.

يفترض في نظرية الطنين، أن بنية أيون الاسيتات هي حد وسط بين بنيتين كلاسيكيتين. تدعى البنية الكلاسيكية، الشكل القانوني (canonical form). ويقال أن بينة الايون هي: هجين طنيني من شكلين قانونيين:

$$CH_3-C\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \diagdown O^-}{}} \longleftrightarrow CH_3-C\overset{\displaystyle \diagup O^-}{\underset{\displaystyle \diagdown\!\!\diagdown O}{}}$$

إن وجود سهم برأسين بين الشحلين يعني أن الايون لايمكن تمثيله تمثيلا

صحيحاً بإحدى البنيتين، بل هو وسط بينهما. لابد من الاشارة هنا إلى أن كلمة طنين توحي بوجود انتقال متناوب بين الشكلين القانونيين ويجب أن نؤكد أن واقع الأمر يختلف عن ذلك. فالبنية الهجينة لا تعني أنها تارة هي بنية أولى وتارة أخرى بنية ثانية. فالبغل مثلاً هو حيوان هجين من فرس وحمار، ولكن لا يعني أن البغل هو تارة حصان وتارة حمار، لكنه حيوان ذو خصائص تقع بين خصائص الحصان وخصائص الحمار.

لقد أدى مفهوم الهجين الطنيني إلى ادخال مفهوم طاقة الطنين (resonance energy) إن طاقة البنية الهجينة أدنى من طاقة أي من البنى القانونية التي تتكون منها. تعرف طاقة الطنين بأنها الفرق بين طاقة المركب الحقيقية (أي طاقة البنية الهجينة) والطاقة المقابلة للبنية القانونية. هذا التعريف يؤدي أحياناً للوقوع في خطأ، وذلك لأنه ليس من الضروري أن تكون طاقة البنى القانونية متساوية فيما بينها ومن الصعب في هذه الحالة تحديد طاقة الطنين بشكل واضح لا لبس فيه. سنبين فيما بعد أن نظرية المدارات الجزيئية تتغلب على جميع هذه الصعوبات. لذلك لن ندخل هنا في تفصيلات نظرية الطنين.

نظرية المدارات الجزيئية:

تقوم نظرية المدارات الجزيئية على فرضية أساسية هامة وهي أن الالكترونات في الجزيء تتحرك في مدارات تعم الجزيء، أي مدارات غير متمركزة بالضرورة في أمكنة الروابط، كما يفترض ذلك في نظرية الرابطة التكافؤية. هذا لا يعني أن الروابط المتمركزة لا وجود لها في اطار نظرية المدارات الجزيئية، لكن تفسير تشكل الروابط وتوابع الموجة التي تمثل هذه الروابط تختلف عما هي عليه في نظرية الرابطة التكافؤية.

سنبين فيما يلي الصيغة الأساسية لنظرية المدارات الجزيئية. ثم نشير إلى طرق حسابات المدارات (اي التوابع التي تمثل المدارا ت) وحساب الطاقة. هناك طرق متنوعة لحساب المدارات وحساب الطاقة تختلف فيما بينها بمستوى التقريب الذي تدخله في جسم النظرية الاساسية.

نعتبر فيما يلي أن النوى في الجزيء ثابتة في مواضع محددة وأن الالكترونات تتحرك في حقل هذه النوى. تستند هذه الفرضية إلى تقريب بورن-اوبنهايمر الذي مر الكلام عنه.

يكتب الهاملتوني، استنادا إلى هذا التقريب على النحو التالي:

$$H_{el} = \sum_{i=1} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right] + \sum_i \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (٢٥)$$

حيث يشير الدليل i إلى الالكترون، وa إلى النواة وZ_a شحنة النواة. إن المقدار بين القوسين في العلاقة السابقة هو طاقة الألكترون i الحركية وطاقته الكولومية الناتجة عن الحقل الكهربائي للنوى في الجزيء. يرمز إلى هذا المقدار بالرمز $h(i)$:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \qquad (٢٦)$$

يمكن استناد إلى ذلك كتابة الهاملتوني (٢٥) على الشكل التالي:

$$H_{el} = \sum_i h(i) + \sum_i \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$H_{el} = \sum_i \left[h(i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \frac{1}{r_{ij}} \right] \qquad (٢٧)$$

حيث r_{ij} هي المسافة بين الالكترون i والالكترون j. يمثل الحد بين القوسين في العلاقة السابقة طاقة الالكترون i الناتجة عن حركته وتجاذبه مع النوى وتنافره مع بقية الالكترونات في الجزيء. يمثل الهاملتوني: H_{el} مجموع طاقات الالكترونات ، لكنه لا يشمل الطاقة الكولومية الناتجة عن تنافر النوى فيما بينها والتي تساوي إلى:

$$\sum_{a<}\sum_{b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

حيث R_{ab} المسافة بين النواتين a و b . هذا المقدار ثابت من أجل تشكل معين للنوى، لذلك ليس من الضروري ادخاله في عبارة الهاملتوني، بل يمكن اضافة قيمته إلى الطاقة الناتجة H_{el} في نهاية الحسابات. إن ذلك لا يغير من حلول معادلة شرودنغر. تعود المسألة إذن إلى ايجاد حلول معادلة شرودنغر التالية:

$$H_{el}\ \psi = E_{el}\ \psi \qquad (٢٨)$$

لابد هنا من التقريب. هناك عدة طرق للتقريب. تصنف هذه الطرق حسب نوع التقريب المستخدم.

نموذج الالكترونات المستقلة:

إن أبسط الطرق لحل المعادلة (٢٨) هي التي تهمل الحد $\sum_{i}\sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}}$ في عبارة الهاملتوني ونكتب الهاملتوني التقريبي على الشكل التالي:

$$H' = \sum_{i} h\ (i) \qquad (٢٩)$$

فتصبح معادلة شرودنغر التقريبية كما يلي:

$$\left(\sum_{i} h\ (i)\right) \psi = E_{el}\ \psi \qquad (٣٠)$$

يمكن حل هذه المعادلة بطريقة فصل المتحولات، أي يمكن إيجاد حلول لها على شكل جداء (حاصل ضرب):

$$\psi\ (1, 2,..., N) = \psi_1(1)\ \psi_2(2)..\ \psi_N(N) \equiv \prod_{i=1}^{N} \psi_i\ (i) \qquad (٣١)$$

كل تابع ψ_i يتعلق بإحداثيات الكترون واحد فقط. إن الطاقة E'_{el} تصبح في هذه الحالة مكونة من مجموعة حدود:

$$E'_{el} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_N = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \qquad (٣٢)$$

حيث ε_i تمثل طاقة الالكترون i في الجزيء وهي طاقته الحركية مع طاقته الكولومية الناتجة عن جذب النوى إليه. إذا عوضنا (٣١) و(٣٢) في (٣٠) وقسمنا الناتج على الجداء $\prod_i \psi_i\ (i)$ تتحول المعادلة (٣٠) إلى N معادلة من الشكل:

$$h\ (i)\ \psi_i\ (i) = \varepsilon_i\ \psi_i\ (i) \qquad (٣٣)$$

هذه المعادلة ذات متحول واحد ومن السهل إيجاد حلولها. تدعى التوابع $\psi_i\ (i)$ التي تحقق هذه المعادلة: المدارات الجزيئية. إن ε_i هي طاقة الالكترون الموجود في المدار ψ_i. هذه الطريقة في إيجاد حلول معادلة شرودنغر للجزيء سيئة لأن إهمال التنافر بين الالكترونات يؤدي إلى أخطاء ليس فقط في حساب المدارات، أي حساب التوابع ψ_i، بل أيضاً في حساب طاقة الجزيء. إن الطاقة المحسوبة من (٣٢) لاتساوي الطاقة الالكترونية الصحيحة. يمكن تحسين النتائج

كما يلي: عوضاً عن أن نهمل الحد $\sum_{i<}\sum_{j}(1/r_{ij})$ في الهاملتوني، نكتب الهاملتوني المعطى في المعادلة (٢٧) على النحو التالي:

$$H'_{el}=\sum_{i}\left[h(i)+\overline{V}(i)\right]=\sum_{i}h_{eff}(i) \qquad (٣٤)$$

حيث $\overline{V}(i)$ هو متوسط الطاقة الكولومية الناتجة عن التنافر بين الالكترون i وسائر الالكترونات في الجزيء. إن معرفة قيمة $\overline{V}(i)$ تتطلب في الواقع معرفة المدارات التي تتحرك فيها الالكترونات وهذا غير معلوم، لهذا يترك المقدار $\overline{V}(i)$ كوسيط غير محدد ويعتبر الهاملتوني H_{el} مساوياً إلى مجموع مؤثرات $h_{eff}(i)$ يتعلق كل منها بالكترون واحد، لكنها غير محددة تماماً. يدعى $h_{eff}(i)$ المؤثر الفعال. إذا عوضنا الآن (٣٤) في (٢٨) نصل إلى المعادلة التالية:

$$\left(\sum_{i}h_{eff}(i)\right)\psi=H_{el}\,\psi \qquad (٣٥)$$

هذه المعادلة لها نفس شكل (٣٠) وحلولها أيضاً لها نفس شكل التابع (٣١)، حيث التوابع $\psi_i(i)$ الآن هي حلول للمعادلة التالية:

$$h_{eff}(i)\,\psi_i(i)=\varepsilon_i\,\psi_i(i) \qquad (٣٦)$$

يتوقف حل هذه المعادلة على معرفة $h_{eff}(i)$ أي معرفة $\overline{V}(i)$، ولكن جرت العادة هنا على أن يترك $h_{eff}(i)$ غير محدد، وعلى أن تعتبر التكاملات التي يدخل فيها هذا المؤثر بمثابة وسطاء تحدد قيمها استناداً إلى اعتبارات كيميائية، وذلك عن طريق حساب بعض الخصائص الكيميائية (مثل طاقة الجزيء) بتابعية هذه التكاملات، ثم تحديد قيمها بشكل يتوافق مع القياس التجريبي. تدعى هذه

الطرق: (empdirical methods) . من هذه الطرق طريقة هوكل (Hückel) التي سيأتي الكلام عنها. تحسب قيم التكاملات هنا استناداً إلى معرفة بعض خصائص مجموعة صغيرة من الجزيئات، ثم تستخدم التكاملات الناتجة في حساب الخصائص الأخرى لمجموعة كبيرة من جزيئات الأجسام المتماثلة كيميائياً كالهيدروكاربونات وغيرها.

طريقة هوكل ودراسة الهيدروكاربونات المترافقة:

لقد لاقت طريقة هوكل نجاحاً كبيراً في دراسة الهيدروكاربونات المترافقة واكتسبت شهرة كبيرة بين الكيميائيين نظراً لبساطتها. تقوم هذه الطريقة على الأسس التالية:

١- يمكن اعتبار الجزيء مكوناً من جزئين، القُلب، وهو يشمل النوى والالكترونات في الطبقات الداخلية مثل الالكترونات في المدارات الذرية 1s وهي لاتشكل روابط فيما بينها نظراً لأن تكاملات التغطية بين المدارات 1s مهملة أو معدومة، والجزء الآخر يتكون من الالكترونات السطحية أو الكترونات التكافؤ، وهي التي تدخل في تشكيل المدارات الجزيئية وتشكيل الروابط.

٢- تقسم الالكترونات السطحية أيضاً إلى الكترونات من النوع π وهي التي توجد في مدارات جزيئية ناتجة عن تراكيب خطية من مدارات ذرية من النوع P_x و P_y والكترونات من النوع سيغما (σ) وهي التي توجد في مدارات جزيئية ناتجة عن تراكيب خطية من مدارات ذرية من النوع s وP_z(حيث المحور $\overrightarrow{oz}$ يقع في المستوى الذي يحوي ذرات الكاربون).

٣- يفترض إضافة إلى ذلك أن المدارات الجزيئية من النوع σ والتي تشكل هيكل الروابط σ في الجزيء لها تركيب ثابت لايتغير ويمكن بالتالي دراسة

الالكترونات π لوحدها، على أن نعتبر الالكترونات σ جزءاً من قلب الجزيء. هذا يسمح لنا بإدخال تأثير هذه الالكترونات عن طريق المؤثر الفعال h_{eff}.

٤- تعتبر المدارات الجزيئية من النوع π حلولاً للمعادلة (٣٦). لإيجاد هذه الحلول يستخدم تقريب التركيب الخطّي للمدارات الذرية، LCAO، أي:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu} \qquad (٣٧)$$

حيث ϕ_{μ} هي المدارات الذرية P_x أو P_y على ذرات الكاربون.

٥- لإيجاد قيم الأمثال $C_{i\mu}$ في (٣٧)، نستخدم نظرية التحول (variation theorem)، أي نحسب الطاقة ε_i باستخدام دستور القيمة المتوسطة، بتابعية الأمثال $C_{i\mu}$، ثم نعدم المشتقات الجزئية للطاقة بالنسبة لهذه الأمثال. فنحصل على مجموعة معادلات تدعى secular equations أو معادلات التحول.

يمكن في الواقع الحصول على معادلات التحول بالطريقة المبسطة التالية: نعوض (٣٧) في (٣٦):

$$h\sum_{\mu} C_{\mu} \phi_{\mu} = \varepsilon \sum_{\mu} C_{\mu} \phi_{\mu} \qquad (٣٨)$$

حيث كتبنا هنا h عوضاً عن h_{eff} (i) لتبسيط الكتابة. إذا ضربنا طرفي المساواة السابقة بـ ϕ_{υ} وكاملنا نحصل على المعادلة التالية:

$$\sum_{\mu} C_{\mu} h_{\upsilon\mu} = \varepsilon \sum_{\mu} C_{\mu} S_{\upsilon\mu} \qquad (٣٩)$$

لقد رمزنا بـ $h_{\upsilon\mu}$ إلى التكامل التالي:

$$h_{\upsilon\mu} = \int \phi_{\upsilon} h \phi_{\mu} dv \qquad (٤٠)$$

يدعى $h_{\upsilon\mu}$ العنصر المتريسي للمؤثر h. أما $S_{\upsilon\mu}$ فهو تكامل التغطية بين المدارين ϕ_υ و ϕ_μ :

$$S_{\upsilon\mu} = \int \phi_\upsilon \phi_\mu \, dv \qquad (41)$$

إذا جعلنا الآن υ في المعادلة (٣٩) تأخذ جميع القيم من 1 إلى N، حيث N عدد المدارات الذرية، نحصل على مجموعة المعادلات التالية وهي المعادلات التحولية :

$$C_1 \left(h_{11} - \varepsilon\right) + C_2 \left(h_{12} - S_{12}\,\varepsilon\right) + .. + C_N \left(h_{1N} - S_{1N}\,\varepsilon\right) = 0$$

$$C_1 \left(h_{21} - S_{21}\,\varepsilon\right) + C_2 \left(h_{22} - \varepsilon\right) + .. + C_N \left(h_{2N} - S_{2N}\,\varepsilon\right) = 0$$

. . .

. . . (٤٢)

. . .

$$C_1 \left(h_{N1} - S_{N1}\,\varepsilon\right) + C_2 \left(h_{N2} - S_{N2}\,\varepsilon\right) + .. + C_N \left(h_{NN} - \varepsilon\right) = 0$$

إن المجاهيل في هذه المعادلة هي الأمثال $C_1, C_2, C_3, \ldots, C_N$

إن مجموعة المعادلات التحولية هذه هي مجموعة متجانسة بدون طرف ثان، وليس لها حلول غير الصفر إلا إذا كان المعيّن من أمثال المجاهيل معدوماً، أي إذا كان :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} - S_{12}\varepsilon & .. & h_{1N} - S_{1N}\varepsilon \\ h_{21} - S_{21}\varepsilon & h_{22} - \varepsilon & .. & h_{2N} - S_{2N}\varepsilon \\ \cdots & & & \\ \cdots & & & \\ \cdots & & & \\ h_{N1} - S_{N1}\varepsilon & h_{N2} - S_{N2}\varepsilon & .. & h_{NN} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (٤٣)$$

هذه المعادلة هي من الدرجة N بالنسبة لـ ε وهي تُدعى المعادلة المميزة: (characteristic equation). تُدعى جذورها، أي قيم ε الناتجة، القيم الخاصة. إن عدد هذه القيم أو الجذور هو N قيمة، نرمز لها بـ $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, ..., \varepsilon_N$. إذا عوضنا إحدى هذه القيم، ε_1 مثلاً، في المعادلة (٤٢) وحللنا المعادلات الناتجة نجد قيم الأمثال C_μ بتابعية واحد منها، أي هناك عدم تعيين. يمكن إزالة عدم التعيين عن طريق تنظيم المدار الناتج ψ (المعادلة ٣٧)، أي باستخدام مايلي:

$$\int \psi^2 \, d v = \sum_{\mu} \sum_{\upsilon} C_\mu C_\upsilon S_{\mu\upsilon} = 1 \qquad (٤٤)$$

نستنتج إذن أن كل قيمة لـ ε يقابلها مجموعة من الأمثال، أي يقابلها مدار ψ (المعادلة ٣٧)، هذا يعني أن عدد المدارات الجزيئية الناتجة يساوي N، وهو نفس عدد المدارات الذرية المستخدمة في التركيب الخطّي (٣٧). أما قيمة ε المقابلة للمدار فهي طاقة هذا المدار كما هو واضح من (٣٨).

٦-تُبسّط الحسابات في طريقة هوكل على النحو التالي:

أ - تستخدم المدارات الذرية من النوع P لإنشاء المدارات الجزيئية (العلاقة ٣٧) بحيث يكون هناك مدار P من كل ذرة كاربون. إن محور المدار P عمودي على مستوي الجزيء.

ب – تعتبر هذه المدارات منظمة ومتعامدة فيما بينها، أي أن تكامل التغطية يحقق العلاقة التالية:

$$S_{\upsilon\upsilon} = 1 \quad , S_{\upsilon\mu} = 0 \qquad (\upsilon \neq \mu) \qquad (٤٥)$$

جـ – تُعتبر التكاملات $h_{\upsilon\upsilon}$ أو العناصر المتريسية القطرية للمؤثر h، وسطاء وهي متساوية القيمة، أي:

$$h_{\upsilon\upsilon} = \alpha \quad (\upsilon = 1, 2, 3, .., N) \qquad (٤٦)$$

أما التكاملات $h_{\upsilon\mu}$، $(\upsilon \neq \mu)$ فهي مهملة إذا لم يكن المداران الذريان υ و μ موجودين على ذرتين مرتبطتين ببعضهما (أو متجاورتين) وهي تساوي نفس القيمة إذا كان المداران μ و υ موجودين على ذرتين مرتبطتين ببعضهما.

$$h_{\upsilon\mu} = \beta \qquad (\upsilon \text{ في جوار } \mu) \qquad (٤٧-أ)$$

$$h_{\upsilon\mu} = 0 \qquad (\upsilon \text{ ليس في جوار } \mu) \qquad (٤٧-ب)$$

جرت العادة على تسمية التكامل α تكامل كولوم، والتكامل β تكامل الطنين. تأخذ المعادلة المميزة (٤٣)، استناداً إلى ذلك الشكل المبسط التالي:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & \dots & 0 & 0 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (٤٨)$$

إن جذور هذه المعادلة تتعلق بالوسيطين α و β فقط. يمكن تحديد قيم هذين

الوسيطين عن طريق مساواة بعض المقادير المحسوبة بالقيم المقاسة بالتجربة. سنعطي فما يلي بعض الأمثلة التطبيقية.

تطبيقات طريقة هوكل:

١- المدارات الجزيئية في جزيء الايثيلين C_2H_4:

نفترض أن هذا الجزيء يتكون من قلب ومن الكترونات π. أما القلب فيتكون من نوى ذرتي الكاربون وذرات الهيدروجين. إن المدارات1s في ذرتي الكاربون لاتدخل في تشكيل الروابط أو في تشكيل المدارات الجزيئية، فهي تبقى على حالها وتشكل جزءاً من قلب الجزيء. يحوي قلب الجزيء أيضاً الروابط σ المكونة من المدارات الهجينة sP^2 على ذرتي الكاربون والمدارات 1s على ذرات الهيدروجين، كما هو موضح على الشكل (٥). أما الالكترونات π خارج القلب فهي توجد في مدارت جزيئية. تتكون هذه المدارات من تركيب خطّي من المدارات P على ذرات الكاربون والتي لم تدخل في التهجين sP^2. هناك مداران P فقط في جزيء الايثيلين على ذرتي الكاربون، لهذا تكتب المعادلة (٣٧) على الشكل التالي:

$$\psi = C_1 P_1 + C_2 P_2 \qquad (٤٩)$$

والمعادلات التحولية (٤٢) تصبح كما يلي:

$$C_1 (\alpha - \varepsilon) + C_2 \beta = 0$$
$$C_1 \beta + C_2 (\alpha - \varepsilon) = 0 \qquad (٥٠)$$

والمعادلة المميزة (٤٨) تأخذ الشكل التالي:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 = (\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 \qquad (٥٠)$$

.هذه المعادلة هي من الدرجة الثانية ولها جذران هما :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad , \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \qquad (٥٢)$$

نعوض $\in_1$ (أي $\alpha + \beta$) في المعادلتين (٥٠)، فنحصل من الأولى منهما على:

$$C_1 (\alpha - \alpha - \beta) + C_2 \beta = 0$$

$$- C_1 \beta + C_2 \beta = 0$$

أي:

$$C_1 = C_2$$

تؤدي المعادلة الثانية من (٥٠) إلى نفس النتيجة. إن المدار الجزيئي الأول هو إذن:

$$\psi_1 = C_1 P_1 + C_2 P_2 = C (P_1 + P_2)$$

حيث وضعنا $C_1 = C_2 = C$. تعين قيمة C استناداً إلى تنظيم التابع ψ_1 أي

$$\int \psi_1^2 \, d v = 1 = C^2 \int (P_1 + P_2)^2 \, d v$$

أي:

$$1 = C^2\left[\int P_1^2\, d\,v + \int P_2^2\, d\,v + 2\int P_1P_2\, d\,v\right]$$

$$1 = C^2\left[1 + 1 + 2 \times 0\right] = 2\,C^2$$

$$C = 1/\sqrt{2}$$

إن المدار الجزيئي ψ_1 إذن هو:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(P_1 + P_2\right) \qquad (٥٣)$$

إن طاقة هذا المدار هي:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \qquad (٥٤)$$

إذا عوضنا الآن ε_2، أي($\alpha - \beta$)، في (٥٠) نجد: $C_1 = - C_2$، وبعد تنظيم المدار الجزيئي الناتج نصل إلى:

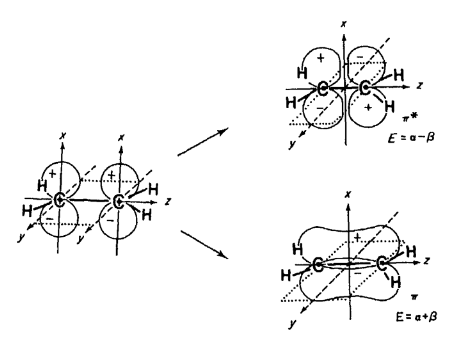
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(P_1 - P_2\right) \qquad (٥٥)$$

طاقة هذا المدار هي:

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \qquad (٥٦)$$

إن التكاملين α وβ سالبا القيمة، لهذا فإن $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ والمدار ψ_1 هو مدار رابط، بينما ψ_2مضاد للربط. يشبه المداران ψ_1 و ψ_2 المدارينπ_u وπ_g^* في الجزيء H_2^+.

يمكن تمثيل النتائج السابقة بالمخطط على الشكل (٦) التالي:



شكل (٦): المداران الجزيئيان في الايثيلين

يجب أن نلاحظ هنا، أنه على الرغم من الشبه بين المدارين ψ_1 و ψ_2 من جهة والمدارين π_u و π_g^* في جزيء H_2^+ من جهة أخرى، فإن المدارين ψ_1 و ψ_2 ليسا متعددين كما هي الحال في المدارات π في الجزيئات ثنائية الذرة.

يمتص جزيء الايثيلين الضوء في المنطقة فوق البنفسجية القريبة. يسبب هذا الامتصاص انتقال الكترون π من المدار الرابط ψ_1 إلى المدار المضاد للربط ψ_2. تساوي طاقة الانتقال إلى الفرق بين طاقتي المدارين (في تقريب هوكل فقط)، أي:

$$h\upsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -2\beta \qquad (٥٧)$$

يمكن إذن تقدير قيمة الوسيط β من معرفة $h\upsilon$، أي من دراسة طيف امتصاص الايثيلين. يمكن اعتبار قيمة β تقريباً متساوية في جميع مركبات الكربوهيدرات، وهذا يسمح باستخدام هذه القيمة في حساب خصائص هذه المركبات. إن معرفة قيمة الوسيط α ليست ضرورية في معظم الحالات ولاسيما

في دراسة الطيوف، ولكن على الرغم من ذ لك يمكن تقدير قيمة α استناداً إلى قياس طاقة التأين لجزيء الايثيلين. يمكن اعتبار طاقة تأين الكترون π من المدار ψ_1 مساوية إلى طاقة هذا المدار (يدعى هذا: تقريب Koopman). إذا رمزنا لطاقة التأين بـ I يمكن أن نكتب:

$$I = -\varepsilon_1 = -(\alpha + \beta) \qquad (٥٨)$$

إذا كانت β معلومة من دراسة الطيف، يمكن حساب α من معرفة طاقة التأين. يمكن استخدام القيم الناتجة لـ β و α في المركبات الكربوهيدراتية الأخرى.

٢- المدارات الجزيئية في البوتاديئين $C_4 H_6$:

تتكون المدارات الجزيئية من النوع π في $C_4 H_6$ من تركيب المدارات P_x على ذرات الكاربون وعددها أربعة. ينتج منها أربعة مدارات جزيئية أيضاً. نكتب المدار الجزيئي (٣٧) هنا على الشكل التالي:

$$\psi = C_1 P_1 + C_2 P_2 + C_3 P_3 + C_4 P_4 \qquad (٥٩)$$

كما تأخذ المعادلات التحولية (٤٢) الشكل التالي:

$$\begin{aligned} &C_1 (\alpha - \varepsilon) + C_2 \beta = 0 \\ &C_1 \beta + C_2(\alpha - \varepsilon) + C_3 \beta = 0 \\ &C_2 \beta + C_3 (\alpha - \beta) + C_4 \beta = 0 \\ &C_3 \beta + C_4 (\alpha - \beta) = 0 \end{aligned} \qquad (٦٠)$$

والمعادلة المميزة هي:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\beta & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\beta \end{vmatrix} \qquad (٦١)$$

لإيجاد جذور هذه المعادلة نلاحظ مايلي: من المعلوم أنه إذا قسمنا طرفي كل معادلة من المعادلات (٦٠) على β نحصل على معادلات صحيحة. هذا يعني أننا نستطيع أن نقسم الحدود في كل سطر من المعين (٦١) على β . إذا وضعنا الآن $x = (\sigma - \varepsilon) / \beta$ تأخذ المعادلة (٦١) الشكل التالي:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = ٠ \qquad (٦٢)$$

يؤدي نشر هذا المعيّن إلى المعادلة التالية:

$$x^4 - 3.x^2 + 1 = 0 \qquad (٦٣)$$

إذا وضعنا $y = x^2$ نكتب:

$$y^2 - 3\,y + 1 = 0$$

جذور هذه المعادلة هي:

$$y = \frac{1}{2}\left(3 \pm \sqrt{5}\right)$$

هذا يعني أن جذور المعادلة (٦٣) هي:

$$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} = \pm 1.618 \quad , \quad \pm 0.618$$

إذا عوضنا عن x بما يساويها نصل إلى قيم الطاقة التالية وهي جذور المعادلة المميزة (٦١):

$$\varepsilon = \alpha - x\,\beta = \alpha \pm 1.618\,\beta \quad , \quad \alpha \pm 0.618\,\beta \qquad (٦٤)$$

للحصول على قيم الأمثال في (٥٩) نعوض كل قيمة من قيم x في (٦٠) بعد تقسيم هذه المعادلات على β ، ونحل المعادلات الناتجة، ثم ننظم التابع ψ (المعادلة ٥٩). نكرر هذا العمل من أجل جميع قيم x . يُبين الجدول (١) النتائج. كل سطر في هذا الجدول يقابل مداراً جزيئياً من النوع π .

الجدول (١): المدارت الجزيئية ψ في البوتاديئين

الطاقة ε	C_1	C_2	C_3	C_4	المدار
$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\,\beta$	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717	ψ_1
$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\,\beta$	0.6015	0.3717	−0.3717	−0.6015	ψ_2
$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\,\beta$	0.6015	−0.3717	−0.3717	0.6015	ψ_3
$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\,\beta$	0.3717	−0.6015	0.6015	−0.3717	ψ_4

إن قيمة تكامل الطنين β سالبة، وهذا يعني أن المدارات في الجدول (١) مرتبة وفق طاقتها المتزايدة. إن طاقة المدار ψ_1 هي الدنيا، فهو الأكثر استقراراً وهو مدار رابط. يحوي جزيء البوتاديئين أربعة الكترونات π ، كل منها يأتي من ذرة كربون. تشغل هذه الالكترونات في حالة الاستقرار المدارين ψ_1 و ψ_2 حيث

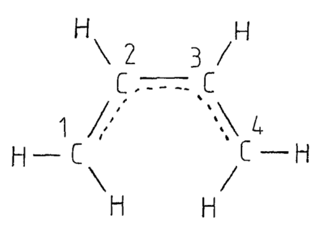
يتوضع في كل منهما الكترونان لهما سبينان مختلفان وفقاً لمبدأ باولي. تساوي طاقة جزيء البوتاديئين استناداً إلى تقريب هوكل، إلى مجموع طاقات الالكترونات في مداراتها أي:

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_2 = 4\,\alpha + 4.472\,\beta \qquad (٦٥)$$

يحوي جزيء البوتاديئين كما هو معلوم أربعة ذرات كاربون وأربعة الكترونات π. إذا قارنا طاقة هذا الجزيء (٦٥) مع طاقة جزيئين من الايثيلين $4\,(\alpha + \beta)$، نجد أن الفرق يساوي إلى:

$$\Delta E = (4\,\alpha + 4.472\,\beta) - (4\,\alpha + 4\,\beta) = 0.472\,\beta \qquad (٦٦)$$

هذا الفرق سالب لأن β سالبة، وهذا يعني أن سلسلة كاربونية غير مشبعة ذات أربعة ذرات من الكربون هي أكثر استقراراً من جزيئين من الايثيلين. يُعزى هذا الاستقرار إلى انتشار (delocalization) الالكترونات π فوق أربعة ذرات من الكربون عوضاً عن زوجين مستقلين عن بعضهما البعض. إن انتشار الالكترونات π على طول سلسلة كربونية أكبر يؤدي إلى مزيد من الاستقرار. لسنا بحاجة هنا إلى تمثيل صيغة البوتاديئين بواسطة شكلين قانونيين، كما في نظرية الطنين وذلك لأن المدارات π الجزيئية تنتشر على كل الجزيء ويمكن تمثيل صيغة البوتاديئين كما في الشكل (٧) حيث يدل الخط المنقط على عدم تمركز الالكترونات في المدارات π الجزيئية.



شكل (٧): صيغة البوتاديئين المقرون

٣- المدارات الجزيئية في البنزين $C_6 H_6$:

النبزين هو أحد المركبات العطرية التي تعتبر أهم مركبات تلعب فيها الالكترونات π اللامتمركزة دوراً أساسياً في تحديد خصائصها الكيميائية. تدرس المدارات الجزيئية في طريقة هوكل بشكل مماثل لدراسة المدارات في جزيء البوتاديئين. يتكون البنزين من حلقة سداسية من ذرات الكربون وست ذرات من الهيدروجين. يتكون قلب جزيء البنزين من نوى ذرات الكربون والهيدروجين، كما يشمل المدارات 1s على ذرات الكربون ومدارات جزيئية σ تشكل هيكل الجزيء. تنشأ المدارات الجزيئية σ من تركيب المدارات الهجينة $s P^2$ على ذرات الكاربون والمدارات 1s على ذرات الهيدروجين. نعتبر الهيكل σ جزءاً من قلب الجزيء. نقصر دراستنا على المدارات π الجزيئية. تنشأ هذه المدارات من ست مدارات ذرية P_x متمركزة على ذرات الكربون. إن محور المدارات P_x عمودي على مستوي حلقة البنزين التي نعتبرها مستوية. إن كل مدار جزيئي من النوع π يكتب إذن على شكل تركيب خطّي من المدارات P_x أو P اختصاراً:

$$\psi = C_1 P_1 + C_2 P_2 + C_3 P_3 + C_4 P_4 + C_5 P_5 + C_6 P_6 \quad (٦٧)$$

للحصول على الأمثال C_μ علينا أن نكتب أولاً المعادلات التحولية، ثم المعادلة المميزة كما فعلنا عند دراستنا للبوتاديئين. إن المعادلة المميزة للبنزين هي:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (٦٢)$$

حيث $x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$. يؤدي نشر المعيّن في المعادلة السابقة إلى المعادلة التالية:

$$x^6 + 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (٦٩)$$

إن جذور هذه المعادلة هي:

$$x = -2, -1, -1, +1, +1, +2 \quad (٧٠)$$

تدل الجذور المتساوية على وجود تعدد في مستويات الطاقة. هناك زوجان من المدارات يقابلان مستويين من الطاقة($x = -1, x = 1$) . إن وجود التعدد يجعل من الصعب إيجاد الأمثال C_μ، في جميع المدارت الجزيئية، ولكن يمكن التخلص من هذه الصعوبة بالاستعانة بالخصائص التناظرية لمركب البنزين والخصائص التناظرية التي يجب أن تتوفر في مداراته الجزيئية. لن ندخل في التفصيلات لأن ذلك يتطلب منا أن ندرس نظرية الزمر (group theory) وهذا يخرج عن نطاق الحدود التي رسمناها لهذا الكتاب. يمكننا هنا أن نحل المشكلة بالشكل المبسط التالي:

نعوض قيمة ε المقابلة لمستوي متعدد (المقابلة مثلاً لـ $x = 1$ أي: $\varepsilon = \alpha + \beta$) في المعادلات التحولية، ونوجد قيم الأمثال C_μ بالطريقة العادية كما فعلنا في جزيء البوتاديئين. لإيجاد الأمثال المقابلة للمدار الآخر الذي له نفس الطاقة نستفيد من خاصة التعامد بين المدارات، أي نفتش عن الأمثال التي تجعل المدار الثاني متعامداً مع المدار الأول ومع المدارات الأخرى المقابلة لمستويات الطاقة الأخرى. إن المدارات الجزيئية لجزيء البنزين هي التالية:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6) \quad , \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2 - P_4 - P_5) \quad , \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(P_1 - P_2 - 2P_3 - P_4 + P_5 + 2P_6) \quad , \varepsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(P_1 - P_2 + P_4 - P_5) \quad , \varepsilon_4 = \alpha - \beta \quad , \varepsilon_4 = \alpha - \beta \qquad (٧١)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(P_1 + P_2 - 2P_3 + P_4 + P_5 - 2P_6) \quad , \varepsilon_5 = \alpha - \beta$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(P_1 - P_2 + P_3 - P_4 + P_5 - P_6) \quad , \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$$

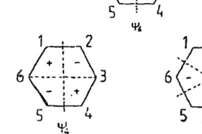
يوجد في هذه المدارات سطوح عقدية كما هو مبين على المخططات في الشكل (٨)، إن المدار ψ_1 الأكثر استقراراً لا يحوي سطوحاً عقدية وهو مدار رابط. أما المدار ψ_6 الأقل استقراراً يحوي ثلاثة سطوح عقدية فهو لذلك لايساعد

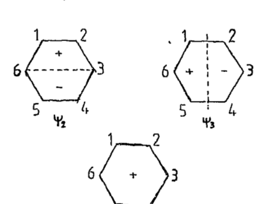
على الربط . إنه مدار مضاد للربط وطاقته مرتفعة . يحوي جزيء البنزين على ستة الكترونات π كما ذكرنا ، وهي تشغل مثنى مثنى المدارات الثلاثة الأولى ψ_1 ، ψ_2 و ψ_3 وذلك في حالة استقرار الجزيء . إن طاقة الالكترونات π في حالة الاستقرار تساوي وفق تقريب هوكل إلى :

$$E = 2\,\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_2 + 2\;3 = 6\,\alpha + 8\,\beta \qquad (٧٢)$$

إذا قارنا هذه الطاقة مع طاقة ثلاثة جزيئات من الايثيلين التي تحوي نفس العدد من الكترونات π ، نجد أن الفرق يساوي إلى :

$$\Delta\,E = (6\,\alpha + 8\,\beta) - 6\,(\alpha + \beta) = 2\,\beta \qquad (٧٣)$$





شكل (٨) المستويات العقدية في المدارات π في البنزين

إن قيمة β سالبة كما ذكرنا مما يدل على أن البنزين أكثر ثباتاً من جزيئات الايثلين. يدعى المقدار $\Delta\epsilon$ طاقة اللاتمركز (delocalization energy)، وهي تؤدي إلى استقرار المركب. يفسر هذا الاستقرار في جزيء البنزين خموله الكيميائي النسبي. فالبنزين لايتفاعل مثلاً في الدرجة العادية من الحرارة مع محلول البروم أو محلول برمنغنات البوتاسيوم، بينما يتفاعل الايثلين بسرعة مع هذين المحلولين.

حساب مستويات طاقة المدارات الجزيئية بطريقة بسيطة:

إذا كنا نسعى لمعرفة طاقات المدارات الجزيئية π في الهيدروكربونات البوليئينية المترافقة المفتوحة. يمكننا الوصول إلى الجواب مباشرة باستخدام العلاقة التالية التي تعطينا طاقة المدار الجزيئي ذي الرقم j:

$$\varepsilon_j = \alpha + m_j \beta \quad , \quad j = 1, 2, .., n$$

حيث تُعطى m_j بالعلاقة التالية:

$$m_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad , \quad j = 1, 2, .., n$$

n هي عدد ذرات الكربون في البوليئين. مثلاً في الايثيلين، $n = 2$، وبالتالي من أجل $j = 1$ لدينا: $m_1 = 2\cos(\pi/3) = 1$ ، $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$. ومن أجل $j = 2$ لدينا: $m_2 = 2\cos\frac{2\pi}{3} = -1$ و $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$.

كثافة الشحنات الالكترونية ورتبة الرابطة:

تتعلق الخصائص الكيميائية للمركبات إلى حد كبير بتوزع الشحنات

الالكترونية على مختلف أجزاء الجزيء. إن توزع كثافة الشحنة الالكترونية الناتجة عن الكترون موجود في مدار جزيئي:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu}\phi_{\mu}$$

يُعطى بالمقدر التالي:

$$\psi_i^2 = \sum_{\mu} C_{i\mu}^2\phi_{\mu}^2$$

وذلك بإهمال الحدود $\phi_{\upsilon}\,\phi_{\mu}$. يمثل الحد $C_{i\mu}^2$ الكثافة الالكترونية الناتجة عن الالكترون المذكور وذلك على الذرة μ. يمكننا أن نستنتج إذن:

إن كثافة شحنة الالكترونات π على ذرة ما μ تساوي إلى:

$$q_{\mu} = \sum_{i} n_i\, c_{i\mu}^2 \qquad (٧٤)$$

حيث $c_{i\mu}$ هي أمثال المدار الذري ϕ_{μ} في العلاقة التي تعطي ψ_i كتركيب خطي من المدارات الذرية. n_i هو عدد الالكترونات في المدار الجزيئي ψ_i. يمكن أن تكون قيمة n_i: 0 أو 1 أو 2. مثلا في حالة الاستقرار في جزيء البوتاديئين يوجد الكترونان في كل من ψ_1 و ψ_2 (الجدول ١) بينما لا يوجد أي الكترون في المدارين المضادين للربط ψ_3 و ψ_4. إن كثافة شحنة الالكترونات π على ذرتي الكاربون 1 و 2 (الشكل ٧) هي:

$$q_1 = 2\,c_{11}^2 + 2\,c_{21}^2 = 2\,(0.3717)^2 + 2\,(0.6015)^2 = 1.00$$

$$q_2 = 2\,c_{12}^2 + 2\,c_{22}^2 = 2\,(0.6015)^2 + 2\,(0.3717)^2 = 1.00$$

إن كثافة شحنة الالكترونات π على ذرتي الكربون الاخيرين c_3 و c_4

(الشكل ٧) تساوى أيضاً إلى1.00 . يمكن التأكد من ذلك سواء بالحساب بالطريقة السابقة، أو استناداً إلى تناظر البوتاديئين بالنسبة لمستو عمودي على مستوي الجزيء ويمر منتصف الرابطة (c_2 - c_3) . إن ذرة الكربون c_3 هي نظيرة الذرة c_2 ويجب أن تحمل نفس الشحنة. هذا يعني أن كثافة شحنة الالكترونات π تساوي الواحد على كل ذرة كربون. إننا نجد نفس هذه النتيجة في جزيء البنزين وفي جزيء الايثيلين.

نلتفت الآن إلى توصيف الروابط بين ذرات الكربون. نعرّف رتبة الرابطة الالكترونية π بين ذرتين μ و υ بالعلاقة التالية:

$$P_{\mu\upsilon} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\upsilon} \qquad (٧٥)$$

إن رتبة الرابطة π بين ذرتي الكربون في جزيء الايثيلين مثلاً تساوى إلى:

$$P_{12} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1$$

إذا حسبنا الآن رتبة الرابطة π في جزيء البوتاديئين، بين الذرتين c_1 و c_2 ثم بين c_3 و c_4 (الشكل ٧) نجد ما يلي:

$$P_{12} = 2\ (0.3717 \times -0.6015) + 2\ (0.6015 \times 0.3717) = 0.89$$

$$P_{23} = 2\ (0.6015 \times 0.6015) + 2\ (-0.3717 \times 0.3717) = 0.45$$

يبين الحساب أيضاً أن رتبة الرابطة c_3 - c_4، أي P_{34} تساوي إلى P_{12} (نظراً لوجود التناظرفي المركب).

تبين المقارنة بين رتب الروابط المحسوبة، وأطوال الروابط المقاسة أن هناك تناسباً عكسياً بين هذين المقدارين. تتناقص رتبة الرابطة مع زيادة طولها. هكذا نجد أن الرابطة المضاعفة في الايثلين ذات رتبة تساوي 1 ، بينما رتبة الرابطة c_1 - c_2 في جزيء البوتاديئين هي أقل من 1 مما يدل على أن هذه الرابطة ليست رابطة مضاعفة صرف وأن طولها أكبر بقليل من طول الرابطة المضاعفة في الايثلين. أما الرابطة الوسطى c_2 - c_3 في البوتاديئين فهي ذات رتبة صغيرة نسبياً مما يدل على أن هذه الرابطة أطول من الرابطتين الجانبيتين وأقل منهما صفةمضاعفة. جرت العادة على تمثيل البوتاديئين بصيغة قريبة من الصورة التي تؤدي اليها طريقة هوكل، لكنها لا تبين الصفة المضاعفة الجزيئية في الرابطة الوسطى.

إذا حسبنا رتبة الروابط π بين ذرات الكربون المتجاورة في البنزين نجد أن الرتبة تساوي O.67 . هذه الروابط إذن ليست مضاعفة (كما في الايثلين) وليست أحادية، بل هي بين بين.

الهيدروكربونات المتناوبة:

تتصف المدارات الجزيئية π المحسوبة بطريقة هوكل في الايثلين والبوتاديئين والبنزين بالصفة الهامة التالية: كل مدار له طاقة $\varepsilon + x\,\beta$ يقابله مداراً طاقته $\varepsilon - x\,\beta$. إن الأمثال c_μ في المدار الثاني تساوي بالقيمة المطلقة الأمثال المقابلة لها في المدارالأول. أما اشارات الأمثال في المدارين فهي تتطابق وتختلف فيما بينها بالتناوب، كما هو واضح مثلاً في الجدول (١). تدعى الهيدروكربونات التي لها هذه الصفة: الهيدروكربونات المتناوبة، وهي مركبات هيدروكربونية مترافقة (conjugated)، يمكن تقسيم ذرات الكربون فيها إلى مجموعتين، حيث نرمز إلى ذرات الكربون في المجموعة الاولى بنجمة (*) بينما نبقي ذرات الكربون في

المجموعة الثانية على حالها، كما هو واضح على الشكل (٩). لا يوجد أي رابطة بين ذرتي كربون من نفس المجموعة.



شكل (٩): نماذج من هيدروكربونات متناوبة

إن الهيدروكربونات المترافقة غير المتناوبة الوحيدة هي التي تحوي على حلقات مكونة من أعداد فردية من الذرات، مثل المركبات المبينة على الشكل (١٠). يمكن الاستفادة من خاصة التناوب كما يلي:

ليكن ψ_1 مداراً رابطاً طاقته $\alpha + x\,\beta$ (حيثx عدد ما). ليكن هذا المدار هو:

$$\psi_1 = c_1\,P_1 + c_2\,P_2 + c_3\,P_3 + c_4\,P_4 + c_5\,P_5 + c_6\,P_6$$

$=CH_2$

فولفين آزولين

شكل (١٠): هيدروكربونات مترافقة وغير متناوبة

حيث افترضنا أن عدد ذرات الكربون هو ستة (كما في البنزين). إن المدار

المرافق لهذا المدار والذي طاقته $(\alpha - x\ \beta)$ يكتب على الشكل التالي:

$$\psi_2 = c_1\ P_1 - c_2\ P_2 + c_3\ P_3 - c_4\ P_4 + c_5\ P_5 - c_6\ P_6$$

لذلك، إذا كنا نعلم الأمثال في ψ_1 نستطيع أن نحصل على ψ_2، عن طريق تغير اشارات الأمثال الفردية (أو الزوجية) في ψ_1. يوفر هذا الامر علينا حسابات عند ايجاد المدارات الجزيئية للهيدروكربونات المتناوبة. من الصفات المميزةالاخرى لهذه المركبات هي أن كثافة الشحنة الالكترونية π على كل ذرة كربون تساوى 1. تؤيد التجربة هذه النتيجة، بالفعل فإن الهيدروكربونات المتناوبة ليس لها عزوم كهربائية، على خلاف الهيدروكربونات غير المتناوبة كالفولفين مثلاً.

دراسة بعض خصائص الهيدروكربونات استناداً إلى نظرية هوكل:

على الرغم من بساطة نظرية هوكل المتعلقة بالالكترونات π فهي قادرة على تقديم تفسيرات للعديد من الخصائص الكيميائية والفيزيائية للهيدروكربونات اللامشبعة. سننظر فيما يلي على سبيل المثال، في الطيوف الالكترونية لبعض الهيدروكربونات متعددة الروابط الثنائية (polyenes). عندما ينتقل الكترون في هذه المركبات من أعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات، أو ما يسمى HOMO إلى أول مدار جزيئي خال، أو ما يسمى LUMO، فإن الجزي يمتص أشعة تقع في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية وتظهر قمة امتصاص في طيفه الالكتروني. إن المدارين HOMO و LUMO في الهيدروكربونات البوليئينية هما مداران π. يحوي الجدول (٢) طاقات هذه المدارات في بعض المركبات.

الجدول (٢): طاقات المدارين HOMO و LUMO في بعض المركبات

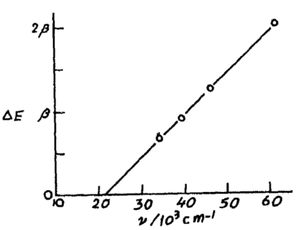
المركب	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
ايثيلين	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	2β
بوتاديئين	$\alpha + 0.62\,\beta$	$\alpha - 0.62$	$1.24\,\beta$
هكسا - ١ ، ٣، ٥ ترايئين	$\alpha + 0.45\,\beta$	$\alpha - 0.45\,\beta$	$0.90\,\beta$
أوكتا - ١ ، ٣، ٥ ، ٧ تترايئين	$\alpha + 0.35\,\beta$	$\alpha - 0.35\,\beta$	$0.70\,\beta$

يساوي الفرق بين طاقتي المدارين: $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ إلى طاقة الفوتون الذي يمتصه الجزيء:

$$\Delta E = x\,\beta = h\,\upsilon = \frac{h\,c}{\lambda} \qquad (٧٦)$$

حيث υ تواتر الفوتون و λ طول موجته، c سرعة الضوء، h ثابتة بلانك. تبين العلاقة السابقة أنه إذا رسمنا تحولات υ بتابعية ΔE, $(x\,\beta)$، يجب أن نحصل على خط مستقيم. يمكن حساب قيمة β من ميل هذا المستقيم. يبين الشكل (١١) العلاقة الخطية بين التواتر υ المقاس، وقيمة ΔE المحسوبة في المركبات في الجدول (٢). إن العلاقة بين النظرية والتجربة جيدة، وإن قيمة β المحسوبة من ميل المستقيم في الشكل (١١) هي $\beta = -248\ KJ.\ mol^{-1}$. لكن يجب الحذر هنا من اعطاء أهمية كبيرة للقيمة المطلقة لـ β وذلك لأن الخط المستقيم لا يمر من المبدأ. كما يجب أن يكون عليه الحال استنادا إلى (٧٦). يمكن الحصول على نتائج مماثلة في الهيدروكربونات العطرية. إن قيمة β الناتجة عن هذه المركبات

تساوي : $- 260\ KJ.\ mol^{-1}$.



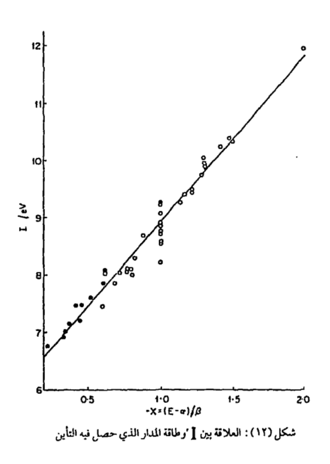
شكل (١١) : تحولات ΔE المحسوبة بتابعية ν المقاسة

طاقة التأين ونظرية كوبمان:

إن طاقة التأين هي الطاقة اللازمة لاقتلاع الكترون من الجزيء، حيث يغادر الالكترون الجزيء بسرعة بدائية معدومة. يرمز إلى طاقة التأين كما هو معلوم بـ I . تساوي هذه الطاقة إلى الفرق بين طاقتي الجزيء المعتدل والايون الناتج:

$$I = E^{+} - E^{\circ} \qquad (٧٧)$$

تنص نظرية كوبمان (Koopman's Theorem) على أن طاقة التأين I تساوي إلى طاقة المدار (مع خلاف الاشارة) الذي ينطلق منه الالكترون. إن التأين الأول يؤدي إلى اقتلاع الكترون من أعلى مدار مشغول بالالكترونات أي المدار HOMO يمكن قياس طاقة التأين تجريبياً من الطيف الفوتو-الكتروني للمركب المدروس.



شكل (١٢) : العلاقة بين I وطاقة المدار الذي حصل فيه التأين

يُتوقع على هذا الاساس، أن تكون هناك علاقة خطية بين طاقة التأين المقاسة وطاقة المدار المحسوبة استناداً إلى نظرية هوكل. يبين الشكل (١٢) العلاقة بين I وطاقة المدار π الذي حصل فيه التأين، وذلك في بعض المركبات الهيدروكربونية العطرية.

إن التطابق بين النظرية والتجربة لابأس به، وإن قيمة β المحسوبة من ميل المستقيم في الشكل (١٢) تساوي إلى $-248\ KJ.\ mol^{-1}$، وهي قريبة من القيمة المحسوبة من الطيف الالكتروني.

طاقة اللاتمركز وطول الرابطة:

إحدى الخصائص التي يمكن حسابها استناداً إلى نظرية هوكل هي طاقة

اللاتمركز. إن الالكترونات π في الهيدروكربونات المترافقة ليست متمركزة. بل هي لا متمركزة أي منتشرة داخل الجزيء، لأنها توجد في مدارات جزيئية تعم الجزيء (أو أجزاء كبيرة منه). تُعرف طاقة اللاتمركز في جزيء بأنها تساوي الفرق بين طاقة الالكترونات π (اللامتمركزة) وطاقة هذه الالكترونات فيما لو كانت هناك روابط ثنائية متوضعة في الجزيء (كما في صيغة كيكوليه في البنزين مثلا). يمكن أن نكتب إذن أن طاقة اللاتمركز $\Delta \varepsilon_d$ تساوي إلى:

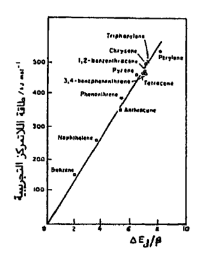
$$\Delta \varepsilon_d = E - n \times 2 (\alpha + \beta) \qquad (٧٨)$$

حيث n عدد الروابط المضاعفة في صيغة الجزيء، التي تنتج عن تمركز الالكترونات π (كما في صيغة كيكوليه) مثلا في البوتاديئين، تساوي $\Delta \varepsilon_d$ ، إلى (انظر في الجدول ١)

$$\Delta \varepsilon_d = 2 (\alpha + 1.618 \beta) + 2 (\alpha + 0.618 \beta) - 2 \times 2 (\alpha + \beta)$$

$$\Delta \varepsilon_d = + 0.472 \beta$$

إن قيمة تكامل الطنين β سالبة، وهذا يعني أن طاقة اللاتمركز $\Delta \varepsilon_d$ سالبة والمركب هو أكثر استقراراً مما لو كانت الروابط π متمركزة. يمكن تقدير طاقة اللاتمركز من المعطيات التجريبية المتعلقة بطاقة الرابطة وطاقة حرارة الاحتراق. إذا قارنا بين الطاقة $\Delta \varepsilon_d$ التجريبية والمحسوبة نحصل على علاقة خطية بينهما. بالفعل يبين الشكل (١٣) العلاقة بين هذين المقدارين في عدد من المركبات المترافقة.

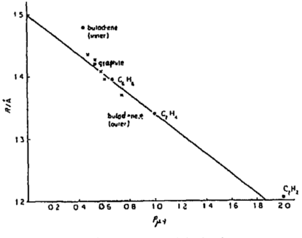


شـكل (١٢) : العلاقة بين طاقة اللاتمركز المحسوبة والتجريبية

يمكن حساب قيمة β من ميل الخط المستقيم الناتج، حيث نجد هنا $(\beta = -71\ KJ.\ mol^{-1})$. هذه القيمة تختلف عن قيمة β التي وجدناها سابقاً. إن سبب ذلك هو أنه لدى حساب الطاقة الكلية لابد من استخدام الهاملتوني الصحيح للجزيء، وليس الهاملتوني الخاص بالالكترونات π فقط. إن اهمال التدافع بين الالكترونات يعوض عنه في نظرية هوكل، عن طريق حساب قيمة β من معطيات تجريبية، لكن كل مجموعة من المعطيات التجريبية تعطي قيمة مختلفة. وإننا لانتوقع أن نصل إلى قيمة مطلقة صحيحة لـ β. على الرغم من ذلك تبقى نظرية هوكل مفيدة، من الناحية الوصفية على الأقل، إذا أنها تضع الاشياء في ترتيبها النسبي الصحيح وذلك فيما يخص الهيدروكربونات.

الخاصة الأخيرة التي سنتحدث عنها هي العلاقة بين رتبة الرابطة وطولها. لقد عرفنّا رتبة الرابطة سابقاً بالعلاقة (٧٥). لقد وجدنا أن رتبة الرابطة في الايثيلين تساوى الواحد وهي رابطة مضاعفة، بينما وجدنا في البوتاديئين أن رتبة الرابطتين

الجانبيتين تساوي 0.89 بينما رتبة الرابطة المتوسطة تساوي 0.45 . يُبين القياس التجريبي أن الروابط الاحادية أطول من الروابط الثنائية وهذه أطول من الروابط الثلاثية. إن رتبة الرابطة (C-C) في البنزين تساوي 0.67 وهي وسط بين الرابطة في الايثلين والايتان. يبين القياس أن طول الرابطة (C-C) في البنزين تقع فعلاً بين طولي الرابطة في المركبين المذكورين. إذا رسمنا تحولات رتبة الرابطة π المحسوبة استناداً إلى نظرية هوكل وطول الرابطة المقاس بالتجربة في الهيدروكربونات المتناوبة نحصل على العلاقة المبينة في الشكل (١٤).



شكل (١٤) العلاقة بين رتبة الرابطة وطولها

إن الصفة الخطية في العلاقة الناتجة ليست جيدة لكن من الواضح ان هناك تناسباً (شبه) عكسي بين رتبة الرابطة المحسوبة وطول الرابطة. يمكن تمثيل الخط المستقيم في الشكل (١٤) بالمعادلة:

$$r\,(A^\circ) = 1.5 - 0.16\,P \qquad (٧٩)$$

حيث r طول الرابطة (بالانغستروم)، و P رتبة الرابطة. تستخدم هذه العلاقة لحساب أطوال الروابط (بشكل تقريبي) في الهيدروكربونات.

تطبيق طريقة هوكل في المركبات القطبية:

عند تطبيق نظرية (أو بالأحرى طريقة) هوكل على الهيدروكربونات المترافقة اعتبرنا أن المدارات الذرية P على ذرات الكربون متكافئة ومتساوية في الطاقة. كان هناك وسيطان فقط α وβ نظراً لأن الذرات التي دخلت في الاعتبار كانت ذرات كربون فقط، يمكن مع ذلك تطبيق طريقة هوكل في حسابات المدارات الجزيئية للجزيئات المترافقة التي تحوي ذرات غير الكربون مثل النيتروجين والاوكسجين. في هذه الحالة يجب تعيين قيمة α وβ للذرات غير الكربونية. تكتب قيمة α وβ لذرة ما x على النحو التالي:

$$\alpha_x = \alpha + h_x \,.\, \beta \qquad (٨٠)$$

$$\beta_x = K_x \,.\, \beta \qquad (٨١)$$

حيث α و β هي قيم تكامل كولوم وتكامل الطنين في جزيء البنزين. يفترض هنا أن الذرة x ترتبط بالكربون. تختلف قيم h_x و K_x باختلاف الذرة، ويمكن تعيين هذه القيم بطريقة تجريبية، أي بمطابقة القيم المحسوبة لبعض خصائص الجزيئات مع القيم المقاسة واستنتاج قيم الوسطاء h_x و K_x. تتعلق قيم هذين الوسطين بمقدار كهرسلبية الذرة x بالمقارنة مع ذرة الكربون. إن الجزيئات التي تحتوي ذرات مثل الاوكسجين والهالوجينات إلى جانب الكربون والهيدروجين هي غالباً جزيئات ذات عزم كهربائي، وإن نظرية هوكل لا تنجح في دراسة مثل هذه المركبات كنجاحها في دراسة الهيدروكربونات المترافقة. لذلك لا ينتظر الحصول على نتائج كمية جيدة من طريقة هوكل عند تطبيقها على مركبات قطبية ذات عزوم كهربائية.

طريقة هوكل الموسعة Extended Hückel Methode:

عند تطبيق نظرية هوكل على البوليئينات ندرس الالكترونات π فقط ونغض النظر عن المدارات سيغما وذرات الهيدروجين. لكن يمكن ادخال جميع الالكترونات التكافؤية بعين الاعتبار عند دراسة المدارات الجزيئية. إن قاعدة المدارات الذرية المستخدمة في نشر المدارات الجزيئية تتكون في هذه الحالة ليس فقط من المدارات P بل من المدارات s و P على جميع الذرات بما في ذلك المدارات 1s على ذرات الهيدروجين. تقدر قيم الوسطاء، α لمختلف المدارات بطريقة المطابقة مع القياسات التجريبية. في حالة الهيدروكربونات تستخدم القيم التالية في جملة الواحدات الذرية:

$$\alpha\,(1s\,H) = -0.5 \quad , \quad \alpha\,(2sC) = -0.878 \quad , \quad \alpha\,(2\,PC) = -0.419$$

أما تكامل الطنين β فيحسب من العلاقة التقريبية التالية:

$$\beta_{\mu\upsilon} = 0.5\;K\left(\alpha_{\mu} + \alpha_{\upsilon}\right) S_{\mu\upsilon} \qquad (٨٢)$$

حيث $S_{\mu\upsilon}$ تكامل التغطية بين المداراين الذريين υ وμ. K ثابتة (تساوي حوالي 1.75). عند التطبيق العملي لطريقة هوكل الموسعة، تحسب تكاملات التغطية بين مختلف المدارات الذرية التكافؤية وتعوض القيم الناتجة مع قيم α و β في المعادلة المميزة (٤٣). لا تهمل تكاملات التغطية بين المدارات على الذرات غير المتجاورة كما في طريقة هوكل المطبقة على الالكترونات π ، كما لايهمل أي تكامل من تكاملات الطنين $h_{\upsilon\mu} = \beta_{\upsilon\mu}$. توجد بعد ذلك جذور المعادلة، أي قيم الطاقة ε . ثم تعوض كل قيمة منها في المعادلات التحولية (٤٢) وتوجد الأمثال المقابلة c_{μ} ، أي توجد المدارات الجزيئية. تستخدم في هذه العمليات عادة الحاسبات

الالكترونية حيث أصبح هناك عدد من البرامج لاجراء مثل هذه الحسابات بسرعة كبيرة.

تعطي طريقة هوكل الموسعة نتائج لابأس بها في المركبات غير القطبية، أو المركبات ذات العزوم الكهربائية الصغيرة، لكنها تفشل عادة في المركبات شديدة القطبية ولابد في هذ الحالة من اللجوء إلى طريقة أفضل من طريقة هوكل.

طريقةS C F:

من الطرق الأخرى التي تستخدم في ايجاد توابع الموجة للذرات والجزيئات والتي تُدخِل بعين الاعتبار قوى التنافر بين الالكترونات طريقة هامة جداً تدعى طريقة: «الحقل ذو الانسجام الذاتي» أو Self Consistent Field ويرمز لها بـ SCE. تقوم هذه الطريقة على الأسس التالية:

١- تعتبر الالكترونات (جميع الالكترونات) موجودة في مدارات جزيئية سبينة χ_i.

٢- إن تابع الموجة الكلي الذي يصف حالة الجزئ يكتب على شكل معين (أو تركيب خطي من معينات) وذلك انسجاماً مع مبدأ باولي. يُبنى المعين من المدارات الجزيئية على النحو التالي: إذا كان عدد الالكترونات N نضع:

$$\psi(1, 2, .., N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) & \dots & \chi_1(N) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) & \dots & \chi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_N(1) & \chi_N(2) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \qquad (٨٣)$$

حيث χ_i هي المدارات الجزيئية السبينية التي توجد فيها الالكترونات. إن المدار الجزيئي السبيني هو حاصل جداء (ضرب) مدار جزيئي مكاني في التابع α أو β حسب نوع سبين الالكترون.

أي:

$$\chi_i = \psi_i \times \begin{vmatrix} \alpha \\ \\ \beta \end{vmatrix}$$

حيث ψ_i تابع (مدار) مكاني، أي تابع لاحداثيات الالكترون المكانية فقط.

٣- إن المدارات الجزيئية χ_i هي حلول للمعادلة التالية:

$$\left[h\ (1) + \sum_{j\ (\neq i)} \left(J_j\ (1) - K_j\ (1)\right)\right] \chi_i\ (1) = \varepsilon_i\ \chi_i\ (1) \qquad (٨٤)$$

حيث $h\ (1)$ هو المؤثر المقابل لطاقة الالكترون الحركية وطاقته الناتجة عن جذب النوى له، أي:

$$h\ (1) = -\frac{1}{2}\ \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} \qquad (٨٥)$$

Z_a هي شحنة النواة a و r_a بعد الالكترون عن النواة a.

أما $J_j\ (1)$ و $K_j\ (1)$ فهما مؤثران يدعى الأول منهما مؤثر كولوم والثاني مؤثر التبادل، وهما معرفان بالعلاقتين التاليتين:

$$J_j\ (1)\ \chi_i\ (1) = \left[\int \chi_j^2\ (2)\ \frac{1}{r_{12}}\ d\ v_2\right] \chi_i\ (1) \qquad (٨٦)$$

حيث يشير العدد (2) إلى الالكترون 2 الذي يؤثر في الالكترون 1 .

يجري التكامل هنا بالنسبة لاحداثيات الالكترون 2 الموجود في المدار الجزيئي χ_j . يمثل التكامل في (٨٦) في الواقع متوسط الطاقة الكولومية الناتجة عن التأثير المتبادل بين الالكترون 2 الموجود في χ_j والالكترون 1 الموجود في χ_i. إن عملية الجمع في (٨٤)، أي $\left(\sum_{j \neq i}\right)$ تجري على جميع المدارات الجزيئية ما عدا المدار i.

$$K_j (1) \chi_i (1) = \left[\int \chi_j (2) \chi_i (2) \frac{1}{r_{12}} d v_2\right] \chi_j (1) \qquad (٨٧)$$

إن التكامل في العلاقة السابقة يمثل ما يسمى طاقة التبادل، أي الطاقة الناتجة عن تبديل موضعي الالكترونين 1و2. هذه الطاقة ليس لها مقابل في الفيزياء الكلاسيكية.

إن ايجاد التوابع χ_i التي تحقق العلاقة (٨٤) ليس أمراً سهلاً. وذلك لأن المؤثرات J_jو K_j نفسها تعتمد على معرفة المدارات سلفاً لاجراء التكاملات في (٨٦) و (٨٧) قبل ايجاد حلول (٨٤). للتخلص من هذه المشكلة يلجأ إلى طريقة المعاودة (iteration) كما يلي: نبدأ أولاً بمجموعة من المدارات التقريبية $\chi_i^{(0)}$ نستخدمها لحساب التكاملات في (٨٦) و (٨٧) ونعوض النتائج في (٨٤) ثم نحل هذه المعادلة فنحصل على تابع (مدار) جديد $\chi_i^{(1)}$. نكرر هذه العملية من أجل جميع المدارات الجزيئية فنحصل على مجموعة جديدة من المدارات هي $\chi_i^{(1)}$. نعاود الكرة فنستخدم هذه المدارات في حساب التكاملات في (٨٦) و (٨٧) ثم نحل المعادلة (٨٤)، فنحصل على مجموعة مدارات جديدة $\chi_i^{(2)}$. نكرر العمل على نفس المنوال، إلى أن تصبح المدارات الجديدة $\chi_i^{(n)}$ مثلاً مطابقة للمدارات

السابقة لها، $\chi_i^{(n-1)}$ فنقول إنه حصل انسجام ذاتي (self consistency). هكذا نكون حصلنا على حلول المعادلة (٨٤) أي نكون حصلنا على المدارات الجزيئية المطلوبة.

يساوي المقدار ε_i في المعادلة (٨٤) طاقة المدار χ_i. إن عملية حل المعادلة (٨٤) بطريقة المعاودة تؤدي إلى ايجاد المدارات χ_i وطاقاتها ε_i في نفس الوقت. تدعى المعادلة (٨٤) معادلة هارتري-فوك. كما تدعى الطريقة السابقة في ايجاد المدارات الجزيئية طريقة SCF لهارتري-فوك.

طريقة SCF-MO LCAO:

يمكن تطبيق طريقة SCF الموصوفة أعلاه في ايجاد المدارات الذرية في مختلف الذرات، أما في الجزيئات فلابد من نشر المدارات χ_i بقاعدة من المدارات الذرية (ϕ_μ)، أي لابد من دمج التركيب الخطي للمدارات الذرية (LACO) مع طريقة SCF. نكتب الجزء المكاني ψ_i من المدار الجزيئي السبيني χ_i على شكل تركيب خطي من المدارات الذرية المتمركزة على ذرات الجزيء:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu}\,\phi_\mu \qquad (٨٨)$$

تعود المسألة هنا إلى ايجاد الأمثال $c_{i\mu}$ بشكل تحقق معه المدارات ψ_i معادلة هارتري-فوك (٨٤). لن ندخل هنا في التفصيلات الرياضية لأن ذلك يخرج عن نطاق حدود هذا الكتاب، لكننا نعطي النتائج لأن معرفتها ضرورية بالنسبة لطالب الكيمياء واستخدامها ميسر. يؤدي دمج (٨٨) مع العلاقات (٨٤) و (٨٥) و (٨٦) و(٨٧) إلى العلاقة المتريسية التالية:

$$F\,C = S\,C\,\varepsilon \qquad (٨٩)$$

يدعى المتريس F متريس هارتري - فوك :

$$F = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1N} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{N1} & F_{N2} & \dots & F_{NN} \end{vmatrix} \qquad (٩٠)$$

يحسب كل عنصر من عناصر هذا المتريس بواسطة العلاقة التالية :

$$F_{\mu\upsilon} = \int \phi_\mu (1)\, f(1)\, \phi_\upsilon (1)\, d\,v_1 \qquad (٩١)$$

حيث ϕ_μ و ϕ_υ مداران ذريان من مدارات القاعدة الذرية المستخدمة في عملية التركيب الخطي (٨٨). أما $f(1)$ فهو المؤثر الموجود ضمن قوسين [ ] في المعادلة (٨٤) أي :

$$f(1) = h(1) + \sum_{j(\neq i)} (J_j(1) - K_j(1)) \qquad (٩٢)$$

إن المتريس C في (٨٩) هو متريس الأمثال $c_{i\mu}$ الواردة في (٨٨) :

$$C = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{N1} & c_{N2} & \dots & c_{NN} \end{vmatrix} \qquad (٩٣)$$

كل عمود من هذا المتريس يحوي الأمثال المقابلة لمدار جزيئي واحد. يساوي عدد الأعمدة في هذا المتريس عدد المدارات الجزيئية وهو يساوي أيضا عدد المدارات

الذرية ϕ_μ، والمتريس S هو متريس تكاملات التغطية بين المدارات الذرية :

$$S = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1N} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{N1} & S_{N2} & \dots & S_{NN} \end{vmatrix} \qquad (٩٤)$$

أما المتريس ε فهو متريس قطري (diagonal)، عناصره هي طاقات المدارات الجزيئية :

$$C = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \varepsilon_N \end{vmatrix} \qquad (٩٥)$$

يمكن حل المعادلة (٨٩) أي يمكن ايجاد متريس الأمثال C ومتريس الطاقة ε بطريقة المعاودة (iteration). يتضمن هذا الأمر مايلي : نبدأ بأمثال تقريبية $c_{i\mu}^{(0)}$ نستخدمها في حساب عناصر المتريس F . ثم نحل المعادلة (٨٩) فنحصل على مجموعة جديدة من الأمثال $c_{i\mu}^{(1)}$. نستخدم الآن هذه المجموعة في حساب متريس F جديد، ونعوض في (٨٩) ثم نحل المعادلة الناتجة فنحصل على مجموعة جديدة من الأمثال $c_{i\mu}^{(2)}$، ثم نكرر العمل على هذا المنوال حتى نحصل على الانسجام أي حتى يصبح :

$$C^{(n)} = C^{(n-1)}$$

إن قيم ε الناتجة عند الانسجام هي طاقات المدارات الجزيئية المفتش عنها. (انظر في التمرين ٧ في نهاية الفصل).

تجري هذه العملية في الواقع باستخدام الحاسب الالكتروني لأنه من الصعب جداً بل من المستحيل اجراؤها بدون الاستعانة بالحواسب. إذ يكفي أن نذكر هنا أن حساباً دقيقاً (بدون تقريب) لايجاد المدارات الجزيئية لجزيء متواضع الحجم كالبنزين مثلاً يتطلب اجراء عدد من التكاملات (لحساب عناصر المتريس F) يصل إلى بضع مئات الآلاف. هناك عدد من البرامج الجاهزة يمكن الحصول عليها من بعض الجامعات أو مراكز البحث العلمي وهي تساعد في ايجاد المدارات الجزيئية وطاقتها لمختلف الجزيئات باستخدام الحاسب، وفي زمن قليل.

يتعلق زمن الحساب في الواقع بالدقة المطلوبة في الحسابات وهو يتراوح عادة بين بضع دقائق وبضع ساعات. يتوقف الأمر أيضاً على نوع الحاسب المستخدم وامكانياته. نشير هنا أيضاً إلى أن المدارات الجزيئية الدقيقة أصبحت معروفة لعدد كبير من الجزيئات وهي توجد في جداول في مراجع خاصة بالحسابات الكوانتية.

يمكن الاستفادة من هذه الجداول واستخدام المدارات (أو الأمثال $c_{i\mu}$، المعادلة ٨٨) لاستنتاج خصائص كثيرة للجزيئات باجراء حسابات بسيطة نسبياً. يمكن مثلاً استخدام الأمثال $c_{i\mu}$، في حساب توزع الكثافة الالكترونية في الجزيء، ومعرفة فعاليته الكيميائية. ويمكن معرفة طاقة تأينه باستخدام نظرية كوبمان (Koopman Theorem) التي مر ذكرها. كما يمكن دراسة طيوف الجزيئات والتعرف على أنواع الانتقالات الطيفية فيها استناداً إلى معرفة توابع موجة

الجزيء.

بعض خصائص توابع الموجة SCF :

إن وجود المدارات الجزيئية أصبح أمراً مسلماً به، فهناك ظواهر عديدة تدل بشكل لايدع مجالاً للشك بأن الالكترونات تتوزع داخل الجزيء في مدارات جزيئية، على الرغم من ذلك فإن نظرية المدارات الجزيئية هي نظرية تقريبية بمعنى أنها تؤدي إلى توابع موجية تقريبية فهي توابع لا يوجد فيها ترابط بين حركات الالكترونات ذات السبينات المتعاكسة. وهذا يعني أن الالكترونين بسبينين متعاكسين يمكن أن يوجدا في نفس المدار وفي نفس النقطة من الفضاء. وهذا يخالف الواقع. نجد لهذا السبب أن طاقة الجزيء المحسوبة باستخدام توابع الموجة SCF هي أعلى بقليل من الطاقة الحقيقية. تعرف طاقة الترابط (Correlation Energy) بأنها الفرق بين الطاقة الحقيقية والطاقة SCF. إن قيمة هذه الطاقة هي حوالي 1 eV لكل زوج من الالكترونات بسبينين متعاكسين (في نفس المدار المكاني).

تتصف توابع الموجة SCF أيضاً بأنها تصف حالة الجزيء المدروس الموجود في وضع التوازن وصفاً جيداً. أما عندما تتغير أطوال الروابط (أثناء حدوث تفاعل كيميائي مثلاً) فإن دقة وصف الجزيء بطريقة SCF تصبح قليلة. إن هذه الطريقة مثلاً تتوقع أن ينفصل جزيء الهيدروجين H_2 ، عندما يزداد طول الرابطة فيه إلى اللانهاية، إلى برتون وايون H^- ، لكن التجربة تدل أن جزيء الهيدروجين يتحول إلى ذرتين معتدلتين من الهيدروجين.

هناك طرق متقدمة لتحسين توابع الموجة منها طريقة: تفاعل التشكلات، أو ما يسمى بـ (Configuration Interaction) وهي تقوم على نشر تابع موجة الجزيء

الكلي في قاعدة توابع الموجة الناتجة من طريقة SCF. هذه الطريقة دقيقة جداً، وتؤدي إلى توابع موجة مترابطة وهي تصف الجزيء وصفاً دقيقاً في جميع أشكاله الهندسية وجميع حالاته المستقرة أو المتهيجة (المستثارة). إن حجم الحسابات في هذه الطريقة كبير جداً، لذلك لايلجأ إليها إلا حينما تكون الدقة الكبيرة أمراً لابد منه.

مستويات التقريب في الحسابات:

إن الصعوبات الرئيسية في طريقة (LCF-MO-LCAO) هي صعوبات رياضية تنشأ عند حساب عناصر متريس هارتري-فوك، (العلاقة ٩١). هناك عدة مستويات للتقريب في حساب التكاملات يلجأ إليها عادة، لهذا نجد طرقاً عديدة ومتنوعة في حساب المدارات الجزيئية تتفرع جميعها من طريقة (SCF-MO-LCAO) ولا تختلف فيما بينها إلا في نوع التقريب المستخدم في حساب التكاملات الضرورية لحساب عناصر المتريس (٩٠). سنشرح فيما يلي بعض أنواع التقريب المستخدمة في الحسابات.

لننظر إذن في التكامل (٩١) إن المؤثر(1) f في هذا التكامل مبين في العلاقة (٩٢)، والمؤثران J_j و K_j في هذه العلاقة معرفان بمايلي:

$$J_j (1) \ \phi_\upsilon (1) = \left[\int \ \psi_j^2 (2) \frac{1}{r_{12}} d v_2 \right] \phi_\upsilon (1) \qquad (٩٦)$$

$$K_j (1) \ \phi_\upsilon (1) = \left[\int \ \psi_j (2) \phi_\upsilon (2) \frac{1}{r_{12}} d v_2 \right] \psi_j (1) \qquad (٩٧)$$

حيث ψ_j هو مدار جزيئي، بينما ϕ_υ هو مدار ذري متمركز على إحدى ذرات

الجزيء.

إذا نشرنا الآن المدار الجزيئي ψ_j في قاعدة المدارات الذرية وفقاً للعلاقة (٨٨)، وعوضناه في (٩٦) و (٩٧) ثم عوضنا النواتج في (٩٢) ثم عوضنا $f(1)$ في (٩١) نصل إلى النتيجة التالية:

$$F_{\mu\upsilon} = H^c_{\mu\upsilon} + \sum_{\lambda=1}^{N} \sum_{\sigma=1}^{N} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\upsilon/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\upsilon\sigma)\right] \quad (٩٨)$$

حيث وضعنا في هذه العلاقة مايلي:

$$H^c_{\mu\upsilon} = \int \phi_\mu(1)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}}\right]\phi_\upsilon(1)\, dv_1 \quad (٩٩)$$

تشير a إلى الذرة a في الجزيء وZ_a العدد الذري للذرة a وr_{1a} هي المسافة بين الالكترون (١) ونواة الذرة a. وضعنا كذلك:

$$(\mu\upsilon/\lambda\sigma) = \int\int \phi_\mu(1)\,\phi_\upsilon(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\phi_\lambda(2)\,\phi_\sigma(2)\,dv_1\,dv_2 \quad (١٠٠)$$

حيث r_{12} تشير الى المسافة بين الالكترونين ١و٢. يدعى التكامل $H^c_{\mu\upsilon}$ تكامل القلب (Core Integral) وهو يساوي طاقة الالكترون الذي يتحرك في الحقل الكولومي الناتج عن نوى الذرات في الجزيء. أما التكامل $(\mu\upsilon/\lambda\sigma)$، (١٠٠)، فهو يمثل طاقة التنافر بين الالكترونين ١و٢. والمقدار $P_{\lambda\sigma}$ يعطى بالعلاقة التالية: (١٠١)

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i}\, C_{\sigma i}$$

حيث $C_{\lambda i}$ و $C_{\sigma i}$ هي الأمثال في نشر المدار الجزيئي ψ_i في قاعدة المدارات الذرية، (انظر في ٨٨). إن عملية الجمع في (١٠١) تقتصر على المدارات الجزيئية الحاوية على الالكترونات فقط (Occupied)، أما المدارات الخالية من الالكترونات فلا تدخل في عملية الجمع. كما يفترض هنا أن كل مدار من المدارات المشغولة بالالكترونات يحوي الكترونين. (انظر في التمرين ٧ في نهاية الفصل)

لننظر أولاً في تكاملات القلب (٩٩). إن المدارات الذرية، مثل ϕ_μ و ϕ_υ متمركزة على نوى الذرات في الجزيء لذلك هناك تكاملات قلب فيها المدار ϕ_μ على إحدى الذرات والمدار ϕ_υ على ذرة ثانية بينما a تمثل ذرة ثالثة، وحساب قيمة التكامل في هذه الحالة ليس سهلاً. وإذا نظرنا أيضاً في التكاملات من النوع (١٠٠) نجد أن بعض هذه التكاملات هو وحيد المركز حيث تكون فيه المدارات الذرية الاربعة ϕ_μ و ϕ_υ و ϕ_λ و ϕ_σ على نفس الذرة وبعضها ثنائي المركز، حيث يكون فيه بعض المدارات الذرية على ذرة والمدارات الأخرى على ذرة ثانية، كما يمكن أن يكون التكامل (١٠٠) ثلاثي المركز أو رباعي المركز حسبما تكون المدارات الذرية فيه ϕ_μ و ϕ_υ و ϕ_λ و ϕ_σ موزعة على ثلاث أو أربع ذرات. لا توجد طريقة بسيطة معروفة لحساب التكاملات متعددة المركز. إن حساب التكاملات وحيدة وثنائية المركز لا يشكل عقبة كبيرة ولكن حساب التكاملات ثلاثية ورباعية المركز باستخدام مدارات سلاتر فيه صعوبات كبيرة.

يمكن تقسيم طرق حسابات المدارات الجزيئية المبنيّة على نظرية الحقل ذي الانسجام الداخلي (SCF-MO-LCAO) إلى مجموعتين رئيستين. الأولى هي مجموعة الطرق المسماة الطرق الألف بائية (ab-initio methods). وهي طرق تحسب فيها جميع التكاملات حساباً نظرياً دون أن يهمل منها شيء. والمجموعة

الثانية هي مجموعة الطرق الوسيطية (Parametric methods) أو نصف التجريبية (Semiempirical methods). تهمل في هذه الطرق بعض التكاملات، كما يعتبر بعضها وسطاء تحدد قيمها بمطابقة نتائج الحسابات مع القياسات التجريبية، وغالباً ما يكون عدد التكاملات التي تحسب فيها حساباً نظرياً قليلاً. لكل مجموعة من هذه الطرق مزاياها وعيوبها. فالطرق الالف بائية أكثر دقة لكن حجم الحسابات فيها كبير، بينما الطرق الوسيطية أسهل، لكنها تصلح فقط لحساب قيم تقريبية لخصائص الجزيئات، وتفيد في التفسيرات الكيفية للظواهر الكيميائية، وهي مع ذلك، تخفق أحياناً وتؤدي الى نتائج تخالف الواقع.

الطرق الألف بائية (ab-initio methods):

تقوم هذه الطرق على مايلي: يتم أولاً اختيار توابع ذرية، ϕ_μ، (atomic functions) مناسبة لكي تنشر فيها المدارات الجزيئية، وفقاً للعلاقة (٨٨)، ثم تحسب التكاملات أحادية الالكترون مثل تكاملات القلب والتكاملات ثنائية الالكترون (متعددة المراكز) وبعد ذلك تحسب المدارات الجزيئية ومستويات طاقة هذه المدارات. كما تحسب توابع موجة الجزيء ومستويات طاقته الخاصة. ثم تحسب خصائص الجزيء الأخرى.

إن استخدام قاعدة من مدارات سلاتر الذرية لنشر المدارات الجزيئية وفقاً للعلاقة (٨٨) يؤدي إلى صعوبات كبيرة جداً في حسابات التكاملات، لذلك لا تستخدم مدارات سلاتر في الطرق الالفابائية. إن التوابع الذرية ϕ_μ المستخدمة في هذه الطرق هي تراكيب خطية من توابع تدعى توابع غوس الذرية (Gaussian atomic functions). يبين الجدول التالي (الجدول ٣) التوابع العشرة الأولى من توابع غوس المنظمة التي لها خصائص المدارات شبه الهيدروجينية أو مدارات

سلاتر.

جدول (٣) بعض توابع غوس الاولية

التابع (أو المدار)	نوع (شكل) المدار
$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp\left(-\alpha r^2\right)$	s
$g_x(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	P_x
$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	P_y
$g_z(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	P_z
$g_{xx}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} x^2.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	-
$g_{yy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} y^2.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	-
$g_{ZZ}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} z^2.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	-
$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy.\exp\left(-\alpha r^2\right)$	d_{xy}

$$g_{xz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\,\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} x\,z.\exp\left(-\alpha r^2\right) \qquad d_{xZ}$$

$$g_{yz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\,\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} y\,z.\exp\left(-\alpha r^2\right) \qquad d_{yz}$$

المقدار α هو وسيط يحدد حجم المدار، وr بعد الالكترون عن النواة. z,y,x هي الاحداثيات الكارتيزية للالكترون بالنسبة لمبدأ الاحداثيات المتمركزة على نواة الذرة.

إن التوابع g_s و g_x و g_y و g_z و g_{xy} و g_{xz} و g_{yz} لها أشكال تشبه أشكال المدارات الجزيئية شبه الهيدروجينية أو مدارات سلاتر كما هو موضح في الجدول. للحصول على توابع لها أشكال المدارات الأخرى من النوع d، غير المذكورة في الجدول السابق، ننشىء تراكيب خطية مناسبة من توابع غوس فنحصل على توابع لها الأشكال المطلوبة وهي:

$$g_{3zz-rr} = \frac{1}{2}\left(2\,g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}\right) \quad , d_{z^2} \qquad (١٠٢)$$

$$g_{xx-yy} = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}}\left(g_{xx} - g_{yy}\right) \quad , d_{x^2-y^2} \qquad (١٠٣)$$

يضاف إلى هذه التوابع أحياناً التركيب الخطي التالي الذي له تناظر كروي (من النوع s):

$$g_{rr} = \sqrt{\frac{1}{5}}\left(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}\right) \quad , s_{r^2}$$

يمكن أيضاً الحصول على مدارات لها أشكال المدارات الهيدرو جينية من النوع

f من تراكيب خطية من توابع غوس من الدرجة الثالثة (بالنسبة لـ x و y و z).

إن استخدام توابع غوس عوضاً عن مدارات سلاتر يسهل حساب التكاملات من الأنواع (٩٩) و (١٠٠)، حيث يمكن اجراء هذه التكاملات بشكل تحليلي دون حاجة إلى اللجوء إلى طرق عددية معقدة. لكن توابع غوس أقل دقة من الناحية الرياضية من توابع سلاتر في تمثيل توابع موجة الذرات. للوصول الى توابع رياضية ذرية (أي متمركزة على الذرات) تقترب في خصائصها من توابع سلاتر، أو ربما تكون أفضل منها، تشكل تراكيب خطية مناسبة من توابع غوس. مثلاً يمكن تركيب عدد من توابع غوس من النوع s للحصول على تابع أفضل له التناظر الكروي s:

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s}\, g_s \qquad (١٠٤)$$

حيث $d_{\mu s}$ هي أمثال تنتقى قيمها للحصول على أفضل تابع ϕ_μ له تناظر كروي (من النوع s). تختلف التوابع g_s في العلاقة (١٠٤) فيما بينها بقيمة الوسيط α. يمكن الحصول على مدارات من الأنواع p و d و f بنفس الطريقة. تدعى المدارات ϕ_μ الناتجة: مدارات غوس المركبة (أو المقلّصة contracted gaussians). بينما تدعى توابع غوس g التوابع الاولية (primitive gaussians).

يجري العمل أثناء الحسابات العملية على مرحلتين، في الاولى تحدد قاعدة المدارات الذرية، ϕ_μ ، التي تستخدم لنشر المدارات الجزيئية. وفي المرحلة الثانية تستخدم هذه القاعدة في اجراء الحسابات وفق طريقة SCF-MO-LCAO. عندما يكون عدد المدارات الذرية ϕ_μ في حده الادنى تُدعى القاعدة: قاعدة المجموعة الدنيا (أو minimal basis set). تحوي هذه القاعدة عادة الحد الأدنى من المدارات

الذرية ϕ_μ اللازمة لنشر المدارات الجزيئية. تستخدم في هذه الحالة مدارات ذرية من النوعين s وp في الجزيئات الحاوية على ذرات من الدور الأول والثاني (من H وحتى Ne) ومدارات من الأنواع s وp وd في الجزيئات الحاوية على ذرات من الدور الثالث في الجدول الدوري للعناصر . . . وهكذا ينشر كل تابع ϕ_μ من توابع القاعدة بدلالة توابع غوس الأولية:

$$\phi_\mu = \sum_k d_{\mu k}\, g_x\left(\alpha_x, r\right) \qquad (١٠٥)$$

ترمز g_x إلى توابع ذات الشكل المناسب، مثل التوابع من النوع s أو p أو d. تتعلق جودة القاعدة ϕ_μ، بعدد الحدود في العلاقة (١٠٥). يمكن الحصول على مدارات (أو توابع) ذرية قريبة في خصائصها من مدارات سلاتر. إن عدد الحدود k في العلاقة (١٠٥) يختلف من طريقة ألف بائية لأخرى وهو يحدد مستوى الدقة في توابع الموجة الجزيئية الناتجة. يُرمز إلى قواعد المجموعات الدنيا من التوابع الذرية بالرمز العام التالي (STO-KG) حيث STO تعني مدارات من نوع مدارات سلاتر، و k هي عدد توابع غوس (g) في العلاقة (١٠٥). هناك مثلاً القاعدة STO-3G وهي أبسط قاعدة مستخدمة في الحسابات.

تبين التطبيقات العملية في حسابات المدارات الجزيئية في الطرق الالف بائية أن استخدام قاعدة المجموعة الدنيا من المدارات الذرية ϕ_μ ليس كافياً للحصول على قيم دقيقة لخصائص الجزيئات لذلك تستخدم أحياناً كثيرة قواعد من التوابع الذرية تدعى القواعد الموسعة (extended basis) وهي تحوي على عدة مدارات ذرية من كل نوع وعلى كل ذرة من ذرات الجزيء. مثلاً يمكن أن تحوي هذه القاعدة مدارين من النوع P_z على نفس الذرة. يختلف هذان المداران بقيمة ξ . يمكن أيضاً أن

يضاف إلى المدارات الذرية مدارات إضافية من النوع d حتى لو لم يكن هناك الكترونات في المدارات الذرية من النوع d في الذرات التي يتكون منها الجزيء. إن إضافة مثل هذه المدارات على قاعدة المدارات الذرية المستخدمة في نشر المدارات الجزيئية ψ_i تحسن قيم الخصائص الجزيئية المحسوبة مثل عزم ثنائي القطب الكهربائي وأطوال الروابط في الجزيء وشكله الهندسي، كما تحسّن الطاقة المحسوبة للتفاعلات الكيميائية.

يتطلب حساب توابع الموجة في الطرق الالف بائية التي تستخدم قواعد موسعة من التوابع الذرية جهداً كبيراً ووقتاً كبيراً على الحاسب الآلي، وهناك الآن مراكز تجمع نتائج الحسابات على مختلف الجزيئات فيما يشبه «بنوك» المعلومات. تضم هذه المعلومات توابع الموجة المحسوبة لأعداد كبيرة من جزيئات المركبات الكيميائية يمكن إستخدام هذه التوابع في حساب خصائص هذه المركبات، وهناك أيضاً برامج جاهزة لإجراء الحسابات على الحاسب الآلي بالطرق الألف بائية يمكن الحصول عليها من بعض الجامعات ومراكز البحوث.

الطرق التقريبية في حساب المدارات الجزيئية:

عندما لاتكون الدقة الكبيرة مطلوبة في الحسابات، تستخدم طرق تقريبية مثل الطرق الوسيطية أو الطرق نصف التجريبية. تؤدي هذه الطرق غالباً إلى وصف كيفي صحيح لخصائص الجزيئات والظواهر الكيميائية بشكل عام، ولكن يجب الحذر أحياناً من استخدامها لانها قد تؤدي إلى نتائج مخالفة لنتائج القياسات التجريبية. لعل أكثر الطرق استخداماً، بعد طريقة هوكل، وطريقة هوكل الموسعة، الطرق المعروفة بـ CNDO و INDO و PRDDO وMINDO. تهمل هذه الطرق بعض التكاملات متعددة المراكز، وتجعل بعض التكاملات بمثابة

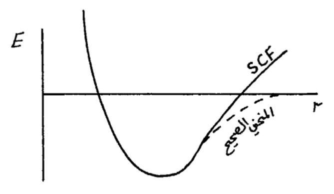
وسطاء. إن عدد التكاملات التي تحسب فيها حساباً نظرياً قليل بالمقارنة مع الطرق الألف بائية.

قصور «نظرية المجال ذو الانسجام الداخلي» وطاقة الترابط في الجزيئات:

تعطي نظرية «المجال ذو الانسجام الداخلي» وصفاً دقيقاً للجزيئات في حالة الاستقرار لكنها تخفق أحياناً في وصف الحالات غير المستقرة أو الانتقالية (transition states) التي تمر بها الجزيئات أثناء التفاعلات الكيماوية. وبقول آخر، إن سطوح الطاقة الداخلية (potential energy surrfaces) المحسوبة استناداً إلى هذه النظرية، والتي تبين تغيرات طاقة الجزيء بتابعية (بدلالة) شكله الهندسي أو أطوال الروابط فيه ليست سطوحاً دقيقة. يبين الشكل التالي(١٥) تغير طاقة جزيء الهيدروجين بتابعية طول الرابطة (H-H) r. إن الطاقة المحسوبة استناداً الى نظرية SCF هي أعلى من الطاقة الحقيقية (الخط المنقط على الشكل) من أجل القيم الكبيرة لـ r. تتنبأ هذه النظرية أيضا بأن جزيء الهيدروجين، عندما تنكسر الرابطة فيه، أي عندما تصبح $r = \infty$ يؤدي الى ذرة هيدروجين سالبة H^- (فيها الكترونان) وبروتون، عوضاً عن ذرتين معتدلتين من الهيدروجين.

ترتبط مشكلة عدم دقة سطوح الطاقة المحسوبة في نظرية «الحقل ذو الانسجام الداخلي» بمشكلة أساسية أخرى هي مشكلة الترابط (correlation) بين حركات الالكترونات في الجزيء. تتوزع الكترونات الجزيء على مدارات جزيئية، ويمكن لالكترونين بسبيّن متعاكسين أن يتواجدا في نفس المدار. أي يمكن أن يقترب أحدهما من الآخر إلى مسافة صغيرة جداً، لكننا نعلم أن الواقع خلاف ذلك لأن الالكترونين يتدافعان بقوة كولومية تتناسب عكساً مع مربع المسافة بينهما

ولايمكن لهما أن يتواجدا في نفس النقطة وفي نفس الوقت. بعبارة أخرى إن حركة أحد الالكترونين مرتبطة بحركة الالكترون الآخر (وهذه هي مشكلة الترابط). إن وجود الالكترونين على نفس الذرة في جزيء الهيدروجين يجعل طاقة التدافع الكولومية (الموجبة) عالية، وهذا هو السبب في كون طاقة جزيء الهيدروجين المحسوبة من أجل قيم r الكبيرة، أعلى من الطاقة الحقيقية. يدعى الفرق بين الطاقة الحقيقية والطاقة المحسوبة بطريقة SCF طاقة الترابط.



شكل (١٥): تغير طاقة جزيء الهيدروجين بتابعية طول الرابطة.

(آ)- نظرية SCF، (ب)- . . . المنحني الصحيح

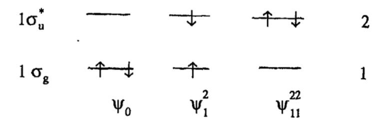
إن الحصول على سطوح طاقة صحيحة أمر ضروري في وصف التفاعلات الكيميائية والتنبوء عن نتائجها، كما هو ضروري في دراسة الحالات الانتقالية للجزيئات، لهذا كان لابد من حل مشكلة الترابط.

للوصول إلى توابع موجة وسطوح طاقة أفضل من توابع الموجة وسطوح الطاقة التي تؤدي اليها نظرية «الحقل ذو الانسجام الداخلي» يمكن اللجوء إلى

إحدى طريقتين أساسيتين، هما طريقة تفاعل التشكلات وطريقة الاضطراب.

تفاعل التشكلات (Configuration Interaction):

تعتمد هذه الطريقة في أساسها على نظرية النشر ونظرية التحول. ينشر تابع الموجة الكلي للجزيء في قاعدة من توابع الموجة الناتجة عن طريقة SCF، وسنوضح ذلك فيما يلي. يجري حساب المدارات الجزيئية ، ψ_i، أولاً وفق طريقة (SCF-MO-LCAO) التي وصفناها سابقاً. إن عدد المدارات الجزيئية الناتجة من الحساب يساوي عدد التوابع الذرية في القاعدة المستخدمة لنشر المدارات الجزيئية. مثلاً، في جزيء الهيدروجين H_2 ، إذا كانت قاعدة المدارات الذرية تتكون من مدارين ذريين من النوع 1s ، أحدهما متمركز على الذرة الأولى a مثلاً، والثاني متمركز على الذرة الثانية b ، ينتج مداران جزيئيان، أحدهما رابط من النوع $1\sigma_g$ ، والآخر مضاد للربط من النوع $1\ \sigma_u^*$. يوجد الكترونان في حالة الاستقرار الدنيا في المدار $1\sigma_g$ بينما يكون المدار $1\ \sigma_u^*$ خالياً، ويكون تشكل جزيء الهيدروجين هو $(1\sigma_g)^2$. يمكن الآن ترقية أحد الالكترونين أو كليهما من المدار الرابط $1\sigma_g$ إلى المدار المضاد للربط $1\ \sigma_u^*$. حيث نحصل على التشكلين التاليين: $(1\ \sigma_u^*)\ (1\sigma_g)$ أو $(1\ \sigma_u^*)^2$. أي هناك ثلاثة تشكلات ممكنة لجزيء الهيدروجين في هذه الحالة. يمكن تمثيل كل من التشكلين الأول $(1\sigma_g)^2$ والثالث $(1\ \sigma_u^*)^2$ بمعين سلاتر، حيث أن كلاً من هذين التشكلين يقابل حالة أحادية(Singlet). أما التشكل $(1\ \sigma_u^*)\ (1\sigma_g)$ يمكن أن يؤدي إما إلى حالة ثلاثية (Triplet) أو أحادية (Singlet) . لنفرض الآن أن توابع الموجة التي تقابل الحالات الأحادية الناتجة عن التشكلات الثلاثة السابقة هي ψ_0 و ψ_1^2 و ψ_{11}^{22} كما هو واضح في المخطط التالي:



إن ψ_0 هو تابع الموجة المقابل للتشكل الأول وهو يمثل حالة الاستقرار الدنيا. و ψ_1^2 هو تابع الموجة الذي يمثل الحالة الاحادية الناتجة عن ترقية الكترون من المدار الأول (1) إلى المدار الثاني (2)، أي من المدار الرابط $1\sigma_g$ إلى المدار المضاد للربط $1\ \sigma_u^*$، و ψ_{11}^{22} يمثل الحالةالأحادية الناتجة عن ترقية الكترونين من المدار الاول (١) إلى المدار الثاني (٢).

تشكل التوابع ψ_0 و ψ_1^2 و ψ_{11}^{22} قاعدة يمكن أن ننشر فيها تابع موجة جزيء الهيدروجين ψ، حيث نكتب:

$$\psi = C_0\ \psi_0 + C_1\ \psi_1^2 + C_2\ \psi_{11}^{22} \qquad (١٠٦)$$

نحسب الآن طاقة الجزيء E باستخدام التابع ψ ودستور القيمة المتوسطة، فنحصل على قيمة E بدلالة الأمثال C_0 و C_1 و C_2 . نعين قيم هذه الأمثال استناداً إلى نظرية التحول Variation Theorem ، أي نفتش عن الأمثال التي تجعل المشتقات الجزيئية لـ E بالنسبة لهذه الأمثال مساوية للصفر:

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = \frac{\partial < H >}{\partial C_i} = 0 \quad , \quad i = 1, 2, 3 \qquad (١٠٧)$$

إن عدد المعادلات (١٠٧) يساوي عدد الأمثال C_i.

المعادلات الناتجة في هذه الحالة هي:

$$C_0 (H_{0,0} - E) + C_1 H_{0,1} + C_2 H_{0,11} = 0$$

$$C_0 H_{1,0} + C_1 (H_{1,1} - E) + C_2 H_{1,11} = 0 \qquad (١٠٨)$$

$$C_0 H_{11,0} + C_1 H_{11,1} + C_2 (H_{11,11} - E) = 0$$

حيث تعطى العناصر المتريسية للهاملتوني H بالعلاقة العامة التالية :

$$H_{s,t} = \int \int \psi_s^* H \psi_t \, dv_1 . dv_2 \qquad (١٠٩)$$

و dv هي عنصر حجم، أي $dv = dx.\ dy.\ dz$. تتعلق dv_1 بالالكترون الاول وdv_2 بالالكترون الثاني في جزيء الهيدروجين.

تحسب قيم العناصر المتريسية بتطبيق قواعد كوندون–سلاتر التي مر ذكرها. لا يوجد لمجموعة المعادلات المتجانسة السابقة حلول غير الصفر إلا اذا كان المعين المكون من أمثال المجاهيل مساوياً للصفر، أي :

$$\begin{vmatrix} H_{0,0} - E & H_{0,1} & H_{0,11} \\ H_{1,0} & H_{1,1} - E & H_{1,11} \\ H_{11,0} & H_{11,1} & H_{11,11} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (١١٠)$$

تدعى المعادلة السابقة (١١٠) المعادلة المميزة Characteristic Equation وهي هنا معادلة من الدرجة الثالثة بالنسبة E ولها ثلاثة جذور E_1 و E_2 وE_3 . كل

جذرمنها، أي كل حل منها، يقابل مجموعة قيم للأمثال C_0 و C_1 و C_2، أي يقابل تابع موجة. هناك إذن ثلاثة تراكيب خطية تقابل ثلاثة مستويات للطاقة. المستوى الادنى يقابل حالة الاستقرار الدنيا لجزيء الهيدروجين. إن تابع الموجة المقابل لهذه الحالة هو أفضل من التابع ψ_0 الناتج عن طريقة SCF.

تدعى هذه الطريقة في ايجاد توابع الجزيء ومستويات طاقته: طريقة تفاعل التشكلات، وذلك لأن التوابع. مثل ψ_0 و ψ_1^2 . . . . الخ، المستخدمة في نشر تابع موجة الجزيء تقابل التشكلات الممكنة المختلفة للجزيء والتي تنتج عن طريقة «الحقل ذو الانسجام الداخلي».

إن عدد توابع القاعدة في المعادلة (١٠٦)، أي عدد التشكلات يزداد في الواقع بسرعة كبيرة مع زيادة عدد المدارات الجزيئية في الجزيء، فالتوابع مثل ψ_1^2 تنتج عن ترقية الكترون من مدار مشغول إلى مدار خال، ولما كان هناك عادة عدد من المدارات المشغولة وعدد آخر من المدارات الخالية، فإن التوابع الناتجة عن ترقية الكترون تكون كثيرة. تدعى هذه التوابع التوابع المفردة Singls و والتوابع التي تنتج عن ترقية الكترونين من المدارات المشغولة إلى المدارات الخالية تدعى douleles أي المضاعفة. أما التوابع التي تنتج عن ترقية ثلاثة الكترونات تدعى (المثلثة : Triples).. وهكذا.. إن مجموع هذه التوابع كبير ويزداد بسرعة كبير مع زيادة عدد الالكترونات وعدد المدارات الجزيئية، وقد يصل إلى مئات الآلاف. لهذا يصعب أحياناً تطبيق طريقة تفاعل التشكلات، ولابد عندئذ من الاكتفاء بعدد محدود من التشكلات على أن يتم انتقاء هذ التشكلات بشكل مناسب، لكننا لن ندخل هنا في مثل هذه التفصيلات (انظر في التمرين ٨ في آخر الفصل). نكتفي بالقول أن طريقة تفاعل التشكلات في ايجاد توابع الموجة وحساب مستويات

الطاقة هي طريقة مُثلى وتؤدي إلى وصف صحيح ودقيق لجميع حالات الجزيء، سواء كانت حالات استقرارية أو حالات انتقالية .

طريقة الاضطراب (Perturbation Method):

إن الطريقة الثانية لمعالجة مشكلة الترابط والحصول على توابع موجة مترابطة وأفضل من توابع الموجة ذات الانسجام الداخلي (SCF) هي طريقة الاضطراب التي تستند إلى نظرية تدعى نظرية الاضطراب (Perturbation Theory) .

سنشرح هذه النظرية بالتفصيل في الفصل الحادي عشر، ونكتفي هنا بذكر بعض العلاقات الاساسية .

لتكن توابع موجة الجزيء ذات الانسجام الداخلي هي ψ_0، $\psi_1, ..., \psi_n$ ... ومستويات الطاقة المقابلة لها $E_0, E_1 ... E_n$...ولنفرض أنها مرتبة حسب القيم المتزايدة للطاقة . هذا يعني أن ψ_0 وE_0 هما تابع الموجة والطاقة المقابلان لحالة الاستقرار الدنيا (أو الحالة الارضية Ground State) .

يمكن ادخال تصحيح $\psi^{(1)}$ من المرتبة الأولى على تابع الموجة ψ_0 وتصحيح على الطاقة، وذلك كما يلي. ننتقي من بين توابع الموجة ψ_n التوابع التي تمثل التشكلات الناتجة عن ترقية الكترونين من المدارات الجزيئية الدنيا المشغولة إلى المدارات العليا الخالية أي توابع الموجة المضاعفة (Doubles) .

إن الرمز العام لمثل هذه التوابع هو ψ_{ij}^{rs} وهذا يعني أن الكترونين انتقلا من المدارين i و j إلى المدارين r و s . يعطى التصحيح من المرتبة الأولى $\psi^{(1)}$ على تابع الموجة ψ_0 بالعلاقة التالية :

$$\psi^{(1)} = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{r<s}^{vir} \left(\frac{V_{ij}^{rs}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \right) \psi_{ij}^{rs} \qquad (111)$$

حيث .occ تعني المدارات المشغولة في الحالة الارضية، و .virt المدارات الخالية. ε_i هي طاقة المدار الجزيئي χ_i المحسوبة وفق طريقة SCF . أما المقدار V_{ij}^{rs} فيعطى بالعلاقة التالية:

$$V_{ij}^{rs} = \int \int \chi_i(1)\, \chi_r(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2)\, \chi_s(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$- \int \int \chi_i(1)\, \chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2)\, \chi_r(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (١١٢)$$

يجب الانتباه هنا إلى أن المدارات الجزيئية $\chi_i, \chi_j, \chi_r, \chi_s$، هي مدارات سبينية، هذا يعني أن نتيجة كل من التكاملين في (١١٢) تتعلق بسبينات هذه المدارات.

إن تابع موجة الحالة الارضية للجزيء يصبح هنا مساوياً إلى :

$$\psi \cong \psi_0 + \psi^{(1)} \qquad (١١٣)$$

أما التصحيح الواجب ادخاله على الطاقة SCF (أي على E_0) هو تصحيح من المرتبة الثانية $E^{(2)}$:

$$E \cong E_0 + E^{(2)} \qquad (١١٤)$$

حيث تعطى $E^{(2)}$ بالعلاقة:

$$E^{(2)} = \sum_{i<}^{occ} \sum_{j} \sum_{r<}^{virt} \sum_{s} \frac{\left(V_{ij}^{rs}\right)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \qquad (١١٥)$$

تشكل التصحيحات $\psi^{(1)}$ و$E^{(2)}$ المحسوبة كما هو موضح أعلاه ما يسمى بنظرية اضطراب موللر-بليسيت (Moller Plsset Perturbation Theory) من المرتبة الثانية. يمكن ادخال تصحيحات من مرتبة أعلى في نظرية موللر-بليسيت،

لكننا لن ندخل في مزيد من التفاصيل هنا. إن التصحيح $E^{(2)}$ والذي يرمز له أحياناً بـ(MP2) يساوي الجزء الأكبر من طاقة الترابط، مما يدل على أنه تصحيح كاف في معظم التطبيقات العملية. (انظر في التمرين ٩ في نهاية الفصل).

تتميز طريقة الاضطراب في حساب طاقة الترابط بأنها قابلة للتطبيق على أي نظام بغض النظر عن عدد الجسيمات فيه، وذلك لأن طاقة الترابط المحسوبة بهذه الطريقة تتناسب طرداً مع عدد الجسيمات. أما طريقة تفاعل التشكلات فتؤدي إلى طاقة ارتباط صحيحة فقط إذا أخذت جميع التشكلات الممكنة للنظام المدروس في عين الاعتبار عند اجراء الحساب. ولكن إذا اقتصر على بعض التشكلات دون غيرها فلا تكون الطاقة المحسوبة متناسبة طرداً مع عدد الجزيئات، تدعى هذه المشكلة: Size Consistency Problem، وهي يمكن أن تؤدي إلى أخطاء في الحسابات والاستنتاجات المبنيّة عليها.

أسئلة وتمارين على الفصل العاشر:

١- اشرح كيف يمكن ايجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودنغر لجزيء الهيدروجين بطريقة الرابطة التكافؤية؟

٢- ما هي الحلول الخاصة التقريبية لمعادلة شرودنغر لجزيء H_2 استناداً إلى طريقة الرابطة التكافؤية؟

٣- اكتب العلاقة التي تعطي طاقة H_2 في حالة الاستقرار، استناداً إلى طريقة الرابطة التكافؤية؟

٤- ما هي مميزات طريقة الرابطة التكافؤية؟

٥- ما هي حالات التكافؤ، وماهو المقصود بتهجين المدارات الذرية. أعط أمثلة على ذلك. ماهي أشكال المدارات sp وsp^2 و sp^3.

٦- اشرح ماهو الطنين وماهي الأشكال (أو الصيغ) القانونية؟

٧- اشرح ماهو المقصود بالمدار الجزيئي، وماهو المقصود بالتركيب الخطي للمدارات الذرية؟

٨- ما هي الأسس التي يقوم عليها نموذج الالكترونات المستقلة؟

٩- اشرح الأسس التي تقوم عليها طريقة هوكل في ايجاد المدارات الجزيئية πفي الهيدروكربونات المترافقة.

١٠- اشرح كيف تبسط الحسابات في طريقة هوكل وبين ما هو تكامل كولوم وتكامل الطنين في هذه الطريقة؟

١١- اشرح كيف يمكن حساب كثافة شحنة الالكترونات π في طريقة هوكل

وكيف تحسب رتبة الرابطة؟

١٢- ما هي الهيدروكربونات المتناوبة. هل جميع الهيدروكربونات المترافقة متناوبة؟

١٣- بين كيف يمكن حساب طاقة التأين استناداً إلى نظرية كوبمان!

١٤- هل هناك علاقة بين رتبة الرابطة وطولها؟ ما هي هذه العلاقة؟

١٥- ما هي مميزات طريقة هوكل وما هي حدودها؟

١٦- ما هي طريقة هوكل الموسعة؟

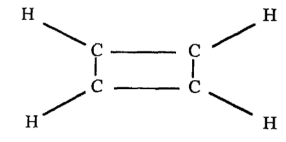
١٧- ما هي الأسس التي تقوم عليها طريقة الحقل ذو الانسجام الذاتي SCF؟

١٨- اشرح طريقة تفاعل التشكلات في حسابات طاقة الترابط.

١٩- اشرح طريقة الاضطراب.

تمارين:

١- أوجد طاقة المدارات الجزيئية π بطريقة هوكل لجزيء سيكلوبوتاديئين.



الجواب: $(\alpha - 2\beta, \alpha, \alpha + 2\beta)$

٢- احسب كثافة الشحنة الالكترونية π على ذرات الكربون في جزيء السيلكوبوتاديئين (استعن بالتمرين السابق)، ثم احسب رتبة كل رابطة من

الروابط C-C في هذا المركب.

٣- احسب طاقة اللاتمركز في مركب السيلكوبوتاديئين.

٤- ما هي طاقة الانتقال من المدار HOMO إلى المدار LUMO في مركب سيلكوبوتاديئين. إذا كانت قيمة β تساوي إلى $-260\ KJ.\ mol^{-1}$ فما هو تواتر الضوء الذي يحدث هذا الانتقال؟ ثابتة بلانك h تساوي إلى 6.6256×10^{-34} Joules.s.

٥- أعد نفس السؤال السابق لمركب الأيثلين ومركب البنزين.

٦- أوجد المدارات الجزيئية π في الأيثلين بطريقة هوكل الموسعة، قارن النتائج مع طريقة هوكل العادية.

٧- احسب المدارات الجزيئية π وطاقاتها في جزيء الهيدروجين استناداً إلى طريقة SCF-MO-LCAO، وذلك باستخدام قاعدة من المدارات (التوابع) الذرية المكونه من مداري سلاتر من النوع 1s على الذرتين a و b في جزيء H_2. يمكن الاستعانة بالمعطيات التالية: طول الرابطة R في الجزيء: R=1.40 a.u.، وقيمة ξ في المدار: $1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\xi)^{3/2} e^{-\xi r}$ تساوي $\xi = 1.24$.

يوضع من أجل تبسيط الرموز: 1sa=a , 1sb=b

إن التكاملات اللازمة فى الحساب هى التالية:

تكامل التغطية: $s = \int a(1)\, b(1)\, dv_1 = 0.6593$، وتكاملات القلب (العلاقة٩٩): $H^c_{aa} = H^c_{bb} = -1.1204$ a. u.

و $H^c_{ab} = H^c_{ba} = -0.9584$ a. u.

والتكاملات ثنائية الالكترون (العلاقة ١٠٠) هي :

$(aa/aa)=(bb/bb)=0.7746 \ a.u.$

$(aa/bb)=0.5697 \ a.u. \ , \ (ab/bb)=(aa/ab)=0.4441 \ a.u.$

$(ab/ab)=0.2970 \ a.u.$

طريقة الحل: يعطى المدار الجزيئي ψ بالتركيب الخطي التالي :

$$\psi = C_a . \ a + C_b . \ b$$

هناك تركيبان خطيان (مداران جزيئيان) يمكن حساب الأمثال C_a و C_b فيهما كما يلي : يمكن أن نحسب عناصر المتريس F (العلاقة ٩٨)، وهذا يتطلب معرفة قيم $P_{\lambda\sigma}$ (حيث λ أو σ ترمز هنا إلى المدارات الذرية a أو b)، نلجأ هنا إلى طريقة المعاودة فنضع في البدء كل عنصر مساوياً للواحد : $P_{\lambda\sigma} = 1$، ثم نحسب المتريس F ثم نحل معادلة شرونغر ونستنتج الأمثال C_a و C_b، ثم نحسب منها عناصر المتريس $P_{\lambda\sigma}$ ونحسب F، ونكرر العمل على المنوال السابق إلى أن فصل إلى القيم ثابتة للامثال C_a و C_b . هذه هي الطريقة المعتادة في ايجاد المدارات الجزيئية، لكننا نستفيد في دراستنا لجزيء الهيدروجين من تناظر هذا الجزيء. إن التناظر هنا يعني أن المدار ψ هو إما متناظر بالنسبة إلى مركز الجزيء وإما عكس تناظري وهذا يعني أن الأمثال C_a و C_b يجب أن تحقق العلاقة $C_a = \pm C_b$ أي هناك مداران : $\psi_1 = C [a + b]$، و $\psi_2 = C [a - b]$ حيث وضعنا $C_a = |C_b| = C$ في كل من ψ_1 و ψ_2 .

أضف إلى ذلك أن المدار الجزيئي منظم، أي مثلاً :

$$\int \psi_1^2 \, dv = 1 = C^2 \int (a^2 + b^2 + 2\,a\,b)\, dv = C^2 (1 + 1 + 2s)$$

وهذا يؤدي إلى:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 + S)}}$$

وفي حالة المدار ψ_2 نجد بطريقة مماثلة:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 - S)}}$$

فالمداران الجزيئيان هما:

$$\psi_1 = C = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 + S)}} [a + b], \quad \psi_2 = C = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 - S)}} [a - b]$$

المدار الأول ψ_1 هو من النوع $1\sigma_g$ (مدار رابط). والثاني من النوع $1\sigma_u^*$ (مضاد للربط). يكون الالكترونات في جزيء H_2 في حالة الاستقرار الدنيا في المدار ψ_1 ، ويكون لهما سبينان متعاكسان.

نحسب الآن العناصر $P_{\lambda\sigma}$ باستخدام العلاقة (١٠١)، فنجد من أجل $i = 1$ و $\lambda = a$ و $\sigma = b$:

$$P_{aa} = 2\,C_a\,C_a = \frac{1}{1 + S} = 0.6027$$

$$P_{bb} = 2\,C_b\,C_b = \frac{1}{1 + S} = 0.6027$$

$$P_{aa} = P_{bb} = 2\,C_a\,C_b = \frac{1}{1 + S} = 0.6027$$

توضع هذه القيم على شكل متريس:

$$P = \begin{vmatrix} P_{aa} & P_{ab} \\ P_{ba} & P_{bb} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0.6027 & 0.6027 \\ 0.6027 & 0.6027 \end{vmatrix}$$

نحسب الآن عناصر المتريس F باستخدام العلاقة (٩٨). لنحسب على سبيل المثال قيمة العنصر F_{aa} فنجد:

$$F_{aa} = H^c_{aa} + P_{aa}\left[(a\,a / a\,a) - \frac{1}{2}(a\,a / a\,a)\right]$$

$$+ 2\,P_{ab}\left[(a\,a / a\,b) - \frac{1}{2}(a\,a / a\,b)\right]$$

$$+ P_{bb}\left[(a\,a / a\,a) - \frac{1}{2}(a\,b / a\,b)\right]$$

$$F_{aa} = -\,0.3655 \text{ a. u.}$$

نحسب العناصر الأخرى بنفس الاسلوب، ونضع النتائج في متريس كما يلي:

$$F = \begin{vmatrix} F_{aa} & F_{ab} \\ F_{ba} & F_{bb} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\,0.3655 & -\,0.5939 \\ -\,0.5939 & -\,0.3655 \end{vmatrix}$$

بقي علينا الآن أن نجد قيم طاقتي المدارين ψ_1 و ψ_2 أي قيم ε_1 و ε_2. للوصول إلى هذه الغاية علينا أن نحل المعادلة المتريسية (٨٩):

$$FC = SC\varepsilon$$

حيث C هي المتريس الذي عناصره الأمثال C_a و C_b المقابلة للمدار ψ_1 (العمود الاول من C) والمدار ψ_2 (العمود الثاني من C). تكتب المعادلة السابقة بشكل مفصل كما يلي:

$$\begin{vmatrix} F_{aa} & F_{ab} \\ F_{ba} & F_{bb} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} & \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} \\ \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} & \frac{-1}{\sqrt{2(1-s)}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{vmatrix}$$

حيث ε_1 طاقة المدار ψ_1 و ε_2 طاقة المدار ψ_2 و s تكامل التغطية. لايجاد ε_1 و ε_2 نضرب طرفي المعادلة بمقلوب المتريس (SC)، أي بـ $(SC)^{-1}$ فنحصل على:

$$(SC)^{-1}\ F\ C = (SC)^{-1}\ (SC)\ \varepsilon = \varepsilon$$

وذلك لأن حاصل ضرب متريس، مثل (SC) بمقلوبه $(SC)^{-1}$ هو متريس الوحدة (عناصره القطرية تساوي الواحد، وعناصره غير القطرية تساوي الصفر) [نترك للطالب أن يحسب المتريس (SC) ثم يوجد مقلوبه $(SC)^{-1}$].

نجد في نهاية الأمر:

$$\varepsilon_1 = -0.5782 \text{ a. u} \quad , \varepsilon_1 = +0.6703 \text{ a. u.}$$

تطبيق: إن طاقة تأين جزيء H_2 تساوي، استنادا إلى نظرية كوبمان، إلى طاقة المدار ψ_1 مع خلاف الاشارة، أي $\varepsilon_1 -$ و $- \varepsilon_1 = 0.5782$ a.u. وهذه تكافيء 15.7 e.v. . يعطي قياس طاقة التأين القيمة 15.6 e.v. .

ملاحظة هامة: إذا لم يكن الجزيء المدروس متناظراً، وكان من غير الممكن حساب الأمثال (٢) في المدارات الجزيئية إستناداً إلى تناظر الجزيء فإن حل المعادلة المتريسية لايجاد قيم الطاقة ε يجري بطريقة المعاودة (Iteration) على النحو التالي: نلاحظ أولاً أن المعادلة المتريسية المطلوب حلها $FC = SC\varepsilon$ يمكن تحويلها إلى معادلة قيم خاصة (Eigenvalue-Equation)، وذلك بضرب طرفيها بمقلوب متريس التغطية، S^{-1}، حيث تصبح كما يلي:

$$S^{-1} F C = S^{-1} S C \varepsilon$$

ولما كان $S^{-1} S = I$ ، حيث I متريس الوحدة (أي متريس عناصره القطرية تساوي الواحد. وغير القطرية تساوي الصفر)، نجد:

$$(S^{-1} F) C = C \varepsilon$$

وهذه معادلة قيم خاصة. إذا ضربناها إلى اليسار بـ C^{-1} نجد:

$$C^{-1} (S^{-1} F) C = C^{-1} C \varepsilon = \varepsilon$$

تدل هذه المعادلة على أنه إذا ضربنا المتريس $S^{-1} F = F'$ إلى اليمين بـ C وإلى

اليسار بـ C^{-1} كان الناتج هو ε ، أي متريس الطاقة الذي نفتش عنه، وهو متريس قطري عناصره القطرية تساوي مستويات طاقة المدارات المدارات الجزيئية. تعود المسألة إذن إلى ايجاد المتريس C الذى له الخاصة السابقة، أي الذي يحول F' إلى متريس قطري. توجد حالياً برامج جاهزة على الحاسب الآلي لايجاد هذا المتريس C وايجاد فيفنس الوقتمستويات الطاقة ε .
يجري العمل في طريقة المعاودة على النحو التالي: يُبدأ بمتريس P^0 ويحسب F ثم يحسب F' ويفتش عن C. يحسب الآن من C متريس جديد P، ثم يحسب متريس F ثم F' ثم يوجد حل C، وتكرر العملية إلى أن يصبح المتريس P^n الناتج مطابقاً إلى المتريس P^{n-1} الناتج عن الخطوة السابقة ضمن حد معين من الدقة، ويقال إن الحل تقارب (Converged).

٨- احسب طاقة الترابط في جزيء الهيدروجين بتطبيق طريقة تفاعل التشكلات. استخدم قيم التكاملات والمدارات الجزيئية الخاصة بالهيدروجين المعطاة في التمرين السابق (رقم ٧).

الحل: علينا هنا أن نحسب قيم الأمثال C_2, C_1, C_0 في نشر التابع Ψ كما في المعادلة (١٠٦). وهذا يتطلب أولاً حساب العناصر المتريسية في (١١٠) ثم ايجاد جذور هذه المعادلة. نبدأ إذن بحساب العناصر المتريسية ونطبق قواعد كوندون-سلاتر (الفصل الثامن).

إن التوابع Ψ_0 و Ψ_1^2 و Ψ_{11}^{22} (المعادلة ١٠٦) المقابلة لمختلف التشكلات الممكنة لجزيء الهيدروجين تكتب كمعينات سلاتر أو تراكيب خطية منها كما يلي:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \overline{\psi}_1(2) & \overline{\psi}_1(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_1^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \overline{\psi}_2(1) & \overline{\psi}_2(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \overline{\psi}_1(1) & \overline{\psi}_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \right]$$

$$\Psi_{11}^{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_2(1) & \psi_2(2) \\ \overline{\psi}_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

حيث ψ_1، $\overline{\psi}_1$، ψ_2، $\overline{\psi}_2$ هي المدارات الجزيئية السبينية في جزيء الهيدروجين.

إذا طبقنا قواعد كوندون-سلاتر في حساب العناصر المتريسية، نصل إلى ما يلي:

$$H_{0,0} = \left\langle \Psi_0 \left| H \right| \Psi_0 \right\rangle = E_0 = 2\,h_{11} + J_{21}$$

(انظر في العلاقة ٤٨ من الفصل الثامن).

$$H_{0,1} = \left\langle \Psi_0 \left| H \right| \Psi_1^2 \right\rangle = 0$$

استخدمنا هنا العلاقات (٤٠) و (٤٢) من الفصل الثامن.

$$H_{0,11} = \left\langle \psi_0 \left| H \right| \psi_{11}^{22} \right\rangle$$

$$= \left\langle \psi_1 \psi_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2 \right\rangle - \left\langle \psi_1 \bar{\psi}_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \bar{\psi}_1 \psi_2 \right\rangle$$

إن التكامل الأخير في هذه العلاقة يساوي الصفر بسبب اختلاف السبين في المدارين ψ_1 و $\bar{\psi}_2$ وكذلك في المدارين $\bar{\psi}_1$ و ψ_2، لذلك يكون:

$$H_{0,11} = \left\langle \psi_1 \psi_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1 \psi_2 \right\rangle \equiv K_{12}$$

بطريقة مماثلة نجد:

$$H_{1,1} = \left\langle \psi_1^2 \left| H \right| \psi_1^2 \right\rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} + K_{12}$$

$$H_{1,11} = \left\langle \psi_1^2 \left| H \right| \psi_{11}^{22} \right\rangle = \sqrt{2}\,\left[h_{12} + K_{12} \right]$$

$$H_{11,11} = \left\langle \psi_{11}^{22} \left| H \right| \psi_{11}^{22} \right\rangle = 2\,h_{22} + J_{22}$$

(استخدمنا العلاقة ٤٨ من الفصل ٨)

إن التكاملات أحادية الالكترون مثل، h_{11} وh_{12} و h_{22} التكاملات ثنائية الالكترون مثل J_{12}، J_{22}وK_{12} محسوبة بدلالة المدارات الجزيئية، وعلينا الآن أن نحسبها بدلالة المدارات الذرية: $a = 1sa$ و $b = 1sb$ المعطاة في التمرين السابق ٧. نبدل ψ_1 و ψ_2 بما يساويها بدلالة a و b (التمرين ٧). ونحصل على النتائج التالية:

$$h_{11} = \int \psi_1 H^c \psi_1 \, dv$$

$$= \int \left[C_a . a + C_b . b\right] H^c \left[C_a . a + C_b . b\right] dv$$

$$= C_a^2 H_{aa}^c + C_b^2 H_{bb}^c + C_a C_b H_{ab}^c + C_b C_a H_{ba}^c$$

ولما كان $C_a = C_b$ في المدار ، وكان : $H_{ab}^c = H_{ba}^c$ و $H_{aa}^c = H_{bb}^c$ ، نكتب :

$$h_{11} = 2 C_a^2 \left[H_{aa}^c + H_{ab}^c \right] = P_{aa} \left[H_{aa}^c + H_{ab}^c \right]$$

نستخدم قيم الأمثال والتكاملات المحسوبة في التمرين (٧)، فنجد :

$$h_{11} = 0.6027 \left[-1.1204 - 0.9584\right] = - 1.25289 \text{ a. u.}$$

نجد أيضاً، باتباع نفس الاسلوب :

$$h_{12} = 0$$

$$h_{22} = 2 C_a^2 \left[H_{aa}^c - H_{ab}^c \right]$$

$$= \frac{2}{2(1 - s)} \left[H_{aa}^c - H_{ab}^c \right] = -0.47549 \text{ a. u}$$

نحسب الآن التكاملات ثنائية الالكترون الجزيئية بدلالة التكاملات ثنائية الالكترون الذرية، فنجد :

$$J_{11} = 2\, C_a^4 \left[(aa/aa) + (aa/bb) + 2\,(ab/ab) + 4\,(aa/ab) \right]$$

$$J_{11} = 0.6746 \text{ a. u.}$$

$$K_{12} = \frac{1}{4\,(1+s)\,(1-s)} \left[(aa/aa) + (bb/bb) - 2\,(aa/bb) \right]$$

$$K_{12} = 0.18122 \text{ a. u.}$$

$$J_{12} = \frac{1}{4\,(1+s)\,(1-s)} \left[(aa/aa) + (bb/bb) - 2\,(ab/ab) \right]$$

$$J_{12} = 0.66360 \text{ a. u.}$$

$$\left\langle \psi_1\, \psi_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_2\, \psi_2 \right\rangle = 0$$

$$J_{22} = 0.6974 \text{ a. u.}$$

وأخيراً:

بعد أن أنجزنا الآن حساب التكاملات المطلوبة . نحسب العناصر المتريسية ، فنجد:

$$H_{0,0} = E^{\circ} = -\ 1.83118 \text{ a. u.} \quad , H_{0,1} = 0$$

$$H_{0,11} = 0.18122 \text{ a. u.} \quad , \quad H_{1,1} = -0.88356 \text{ a. u.}$$

$H_{1,\ 11} = 0\ \ ,\ H_{11,\ 11} = -0.25358$ a. u.

نعوض هذه القيم في المعادلة المميزة (١١٠) فنحصل على ما يلي:

$$\begin{vmatrix} -1.8312 - E & 0 & 0.1812 \\ 0 & -0.8836 - E & 0 \\ 0.1812 & 0 & -0.2536 - E \end{vmatrix} = 0$$

لايجاد جذور (قيم E) هذه المعادلة، ننشر المعين وفقاً للسطر (الأفقي) الثاني:

$$(0.8836 + E)\ [(1.8312 + E)\ (0.2536 + E) - (0.1812)^2] = 0$$

واضح هنا هو أن أحد جذور هذه المعادلة هو: $E_2 = -0.8836$ a. u.

هذه القيمة في الواقع هي قيمة العنصر المتريسي $H_{1,1}$ ، وهي طاقة الحالة الاحادية (Singlet) الناتجة عن ترقية الكترون واحد من المدار الرابط ψ_1 إلى المدار المضاد للربط ψ_2 . إن طاقة هذه الحالة لم تتأثر هنا بتفاعل التشكلات، أي أنها لم تتفاعل (أو تختلط) مع الحالات الكوانتية الأخرى.

الجذران الآخران للمعادلة المميزة هما:

$$E_1 = -\ 1.8517 \text{ a. u.} \quad , \quad E_3 = -\ 0.2331 \text{ a. u.}$$

يبين المخطط التالي مستويات طاقات الحالات الكوانتية قبل التفاعل فيما بينها، وهي الحالات الممثلة بـψ_0 وψ_1^2 وψ_{11}^{22} ، وطاقات الحالات الناتجة

بعد التفاعل (تفاعل التشكلات).

$$
\begin{array}{lll}
 & & ____ E_3 \\
H_{11,\ 11} ______ & / & \\
H_{1,\ 1} ______ & \cdots & ______ E_2 = H_{1,\ 1} \\
H_{0,0} = E_0 ____ & \backslash & \\
\quad SCF & & ____ E_1
\end{array}
$$

إن طاقة الترابط في الحالة الارضية في جزيء H_2 تساوي الفرق بين E_1 وE_0 أي:

$$\Delta = E_0 - E_1 = -1.8312 + 1.8517 = 0.0205 \text{ a. u.}$$

نظرية بريلوين (Brillloin's Theorem):

تؤدي طريقة الحقل ذو الانسجام الداخلي (أو الذاتي) إلى عدد من المدارات الجزيئية يساوي عدد التوابع الذرية في القاعدة المستخدمة في نشر هذ المدارات $\psi_i = \sum_\mu C_{i\mu}\, \phi_\mu$. تشغل الالكترونات في الحالة الارضية المدارات ذات الطاقة الأدنى حيث يتوضع الكترونان في كل مدار (مبدأ باولي). ويبقى عدد من المدارات ذات الطاقة الأعلى خالياً من الالكترونات. يمكن حصول حالات متهيجة بترقية الكترون أو أكثر من المدارات الدنيا المشغولة إلى المدارات العليا الخالية. تدعى الحالات الناتجة عن ترقية الكترون واحد الحالات الفردية (Singles)، والحالات الناتجة عن ترقية الكترونين: الحالات المضاعفة (Doubles)، والناتجة عن ترقية ثلاثة الكترونات: الحالات المثلثة (Triples) وهكذا. تنص نظرية بريلوين على ما يلي:

إن العنصر المتريسي للهاملتوني الخاص بالجزيء بين تابع الحالة الارضية ψ_0 والتوابع الفردية التي تمثل الحالات الفردية، ψ_a^r، يساوي الصفر دائماً، يعبر عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$\int \psi_0^* H \psi_a^r dv = \int \psi_a^{r*} H \psi_0 dv = 0$$

حيث ψ_a^r هو تابع الحالة الفردية الناتجة عن ترقية الكترون من مدار جزيئي مشغول a إلى مدار خال r.

ملاحظة: تتعلق قيمة العنصر المتريسي، H_{ij}، أيضاً بالخصائص التناظرية للتابعين ψ_i و ψ_j. وطالما أن الهاملتوني H متناظر بالنسبة لجميع العناصر التناظرية في الجزيء، فإن قيمة H_{ij} تتوقف على الخصائص التناظرية لكل من ψ_i و ψ_j، فإن كان أحدهما متناظراً بالنسبة لعنصر تناظر في الجزيء وكان الآخر عكس تناظري بالنسبة إلى نفس العنصر يكون $H_{ij} = 0$. هذه الخاصة لا علاقة لها بنظرية بريلوين.

٩- احسب طاقة الترابط $E^{(2)}$ في جزيء الهيدروجين استناداً إلى نظرية اضطراب موللر-بليسيت (استعن بالتمرينين السابقين ٧ و ٨)

الحل:

نحسب $E^{(2)}$ باستخدام العلاقة (١١٥) فنجد:

$$E^{(2)} = \frac{\left(V_{11}^{2\bar{2}}\right)^2}{2\left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2\right)}$$

نحسب العنصر المتريسي $V_{11}^{2\bar{2}}$ باستخدام العلاقة (١١٢) فنجد:

$$V_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} = \iint \psi_1(1)\,\psi_2(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\bar{\psi}_1(2)\,\bar{\psi}_2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

$$- \iint \psi_1(1)\,\bar{\psi}_2(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\bar{\psi}_1(1)\,\psi_2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

التكامل الأول في الطرف الأيمن من المساواة السابقة هو K_{12} بينما التكامل الثاني يساوي الصفر بسبب اختلاف سبينات المدارات ψ_1 و $\bar{\psi}_2$ وكذلك $\bar{\psi}_1$ و ψ_2، إذن :

$$V_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} = K_{12}$$

والطاقة تساوى :

$$E^{(2)} = \frac{K_{12}^2}{2\left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2\right)} = \frac{(0.18122)^2}{2\,(-0.5782 - 0.6703)} = -\,0.01315 \text{ a. u.}$$

استخدمنا هنا قيم التكامل K_{12} و ε_1 و ε_2 من التمرينين السابقين ٧ و٨. إن الطاقة $E^{(2)}$ المحسوبة هنا أصغر من طاقة الترابط Δ التى وجدناها فى طريقة تفاعل التشكلات (التمرين ٨). والنسبة بين الطاقتين هي : $\frac{E^{(2)}}{\Delta} = 0.64$.

الفصل الحادس عشر

مبادىء أساسية في علم الأطياف
طيف الحركة الاهتزازية

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١- عرض المبادىء الأساسية التي يقوم عليها علم الأطياف، خاصة تقريب بورن اوبنهايمر، وفصل مستويات الطاقة إلى مستويات الكترونية ومستويات اهتزازية ومستويات دورانية.

٢- دراسة نظرية الاضطراب وبيان كيف يمكن الاستفادة منها في دراسة التأثير المتبادل بين المادة والاشعاع.

٣- بيان العلاقة بين النظرية والقياسات التجريبية، لا سيما عن طريق تواترات (ترددات) الخطوط الطيفية وعامل الامتصاص التكاملي.

٤- معرفة الأساس النظري لقواعد الانتقاء وعلاقتها بعزم الانتقال.

٥- معرفة العوامل التي تحدد شدة الامتصاص في الخطوط الطيفية.

٦- دراسة طيف الحركة الاهتزازية التوافقية واللاتوافقية كتطبيق على الدراسات الطيفية.

٧- اعطاء فكرة موجزة عن الأنماط الطبيعية للاهتزاز في الجزيئات متعددة الذرات.

يجب أن يكون باستطاعة الطالب في نهاية هذا الفصل أيضاً أن يحسب ثابتة القوة في الجزيئات ثنائية الذرة وأن يحسب ثابتة اللاتوافقية بدءاً من الطيف المقاس.

يهدف هذا الفصل أيضاً إلى زيادة خبرة الطالب في مبادئ كيمياء الكم لا سيما عن طريق دراسة نظرية الاضطراب، ليعلم كيف يمكن ايجاد حلول معادلة شرودنغر لجزيئات معقدة التركيب بطرق تقريبية مناسبة. تشكل نظرية الاضطراب أداة هامة في كيمياء الكم.

مقدمة:

يقوم علم الأطياف على دراسة امتصاص أو إصدار الأشعة من قبل الذرات والجزيئات ودراسة الطيوف التي تنشأ عن ذلك. إن انتقال ذرة أو جزئ من مستوي طاقة إلى مستوي آخر يرافقه امتصاص أو إصدار طاقة كهرطيسية. إن العلاقة الأساسية بين مقدار تغير طاقة الذرة أو الجزئ ومقدار الطاقة الكهرطيسية التي يتم تبادلها مع الوسط الخارجي هي :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \upsilon \qquad (١)$$

حيث E_1 وE_2 هما مستويا الطاقة الأول والثاني اللذان يحصل الانتقال بينهما، وυ هو تواتر (تردد) الاشعاع الكهرطيسي الذي يتم تبادله بين المادة والوسط، و h ثابتة بلانك. إذا امتصت المادة الأشعة الكهرطيسية فإن الجزيئات فيها تنتقل من مستويات طاقة دنيا إلى مستويات أعلى، ونحصل هنا على ما يسمى بطيف الامتصاص، أما عندما تهبط جزيئات أو ذرات المادة من مستويات طاقة عالية إلى مستويات أدنى، فإنها تصدر الأشعة الكهرطيسية ونحصل هنا على ما يسمى بطيف اصدار.

تستخدم كلمة : انتقال (transition) للتعبير عن انتقال الذرة أو الجزئ من

مستوى طاقة، E_1 ، مثلاً إلى مستوى آخر E_2 . ليست جميع الانتقالات بين مختلف مستويات الطاقة ممكنة في الحالة العامة. سبب ذلك كما سنرى هو أن احتمال انتقال ذرة أو جزئ من مستوي طاقة لآخر يتعلق بنوع الحالتين الكوانتيتين الأولى والثانية اللتين يتم الانتقال بينهما وبالعزم الكهربائي للجزئ، وقد يكون هذا الاحتمال معدوماً حتى لو كانت طاقة الفوتون الكهرطيسي $h\upsilon$ تساوي الفرق بين مستويي الطاقة (المعادلة ١). أضف إلى ذلك أن شدة الامتصاص أو الاصدار، أي عدد الذرات أو الجزيئات التي يحصل فيها الانتقال تختلف أيضاً باختلاف مستويات الطاقة. سنقصر دراستنا فيما يلي على دراسة بعض طيوف الجزيئات دون أن نتعرض لطيوف الذرات، علماً بأن المبادئ العامة التي سنذكرها تنطبق أيضاً على دراسة طيوف الذرات والتي تدعى الطيوف الذرية.

مستويات الطاقة في الجزيئات :

تنشأ طاقة الجزئ عن حركات الالكترونات وحركات النوى بالنسبة إلى مركز الثقل، أي الحركات الاهتزازية والدورانية. يمكن، استناداً إلى تقريب بورن–اوبنهايمر، اعتبار طاقة الجزئ مساوية إلى مجموع ثلاث طاقات رئيسية هي الطاقة الالكترونية، H_{el} ، الناتجة عن حركات الالكترونات والطاقة الاهتزازية، E_{vib}، الناتجة عن اهتزازات النوى، والطاقة الدورانية E_{rot} الناتجة عن دوران الجزئ حول مركز ثقله. لكل نوع من أنواع هذه الطاقة مستويات خاصة به.

$$E = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \qquad (٢)$$

يتحدد مستوي الطاقة عادة بواسطة أعداد كوانتية خاصة، فهناك أعداد كوانتية تميز مستويات الطاقة الالكترونية عن بعضها البعض، وأعداد كوانتية أخرى

تميز مستويات الطاقة الاهتزازية عن بعضها البعض، وأعداد أخرى تميز مستويات الطاقة الدورانية. إن الفروق بين مستويات الطاقة الالكترونية أكبر بكثير من الفروق بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذه بدورها أكبر من الفروق بين مستويات الطاقة الدورانية، نعبر عن ذلك بالعلاقة العامة التالية :

$$\Delta E_{el} >> \Delta E_{vib} >> \Delta E_{rot} \qquad (٣)$$

إن تقسيم طاقة الجزئ إلى ثلاث طاقات الكترونية واهتزازية ودورانية له ما يبرره من الملاحظات التجريبية أيضاً. تبين التجربة أن الانتقالات الالكترونية (بين مستويات الطاقة الالكترونية) تؤدي إلى تبادل الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية مع المادة، وهي أشعة ذات طاقة كبيرة نسبياً، بينما تبادل الأشعة ذات الطاقة الأدنى والواقعة في المنطقة الحمراء أو تحت الحمراء من الطيف يؤدي إلى انتقالات اهتزازية أو اهتزازية-دورانية. على الرغم من ذلك يمكن أن يرافق الانتقال الالكتروني انتقال اهتزازي أيضاً أو اهتزازي دوراني. يبين المخطط الرمزي على الشكل (١)، مستويات الطاقة من الأنواع الثلاثة، الكترونية وإهتزازية ودورانية ومواضعها بالنسبة لبعضها البعض. عندما يتم الانتقال من مستوي الكتروني إلى مستوي آخر، يمكن في الحالة العامة أن يحصل تغير أيضاً في مستوي الطاقة الاهتزازية ومستوي الطاقة الدورانية. إذا لم تكن الطاقة الكهرطيسية المتبادلة بين الجزئ والوسط كافية فلا يحصل انتقال الكتروني بل يمكن أن يحصل هنا انتقال اهتزازي دوراني دون أن يتغير المستوي الالكتروني. كما يمكن أن يحصل انتقال دوراني فقط دون أن يتغير المستوي الاهتزازي أو المستوي الالكتروني. هذا يعني أنه يمكن الحصول على طيوف دورانية وطيوف اهتزازية أواهتزازية دورانية،

وطيوف الكترونية معقدة تشمل تغيرات اهتزازية ودورانية إلى جانب التغير الالكتروني.

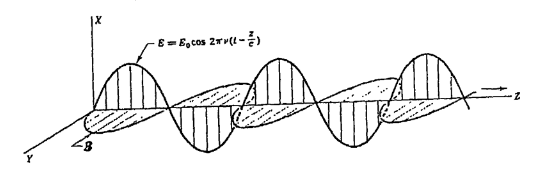
تنشأ، إلى جانب هذه الطيوف الاكترونية، والاهتزازية الدورانية طيوف أخرى عندما تكون الجزيئات خاضعة إلى حقل كهربائي أو مغناطيسي. سبب ذلك هو أن النوى والالكترونات لها عزوم زاوية وسبينات وهي تتأثر بالحقول الخارجية مما يؤدي إلى تغير مستويات طاقتها..هذا يعني أنه تنشأ مستويات طاقة جديدة بسبب التفاعل بين العزوم الزاوية والسبينات من جهة وبين الحقل الخارجي من جهة أخرى. ينشأ عن هذه المستويات الإضافية للجزيئات طيوف من أنواع أخرى أهمها طيف الرنين المغناطيسي (NMR) وطيف الرنين السبيني الالكتروني (ESR).

الشكل (١) مخطط لمستويات طاقة، يحوي مستويين الكترونيين ومستويات اهتزازية ودورانية متعددة في كل منهما.

يمكن الحصول على معلومات كثيرة من دراسة طيوف الجزيئات، فالطيوف الاهتزازية تساعد على معرفة ثوابت القوة وأنواع الروابط، كما أن الطيوف الدورانية تساعد في معرفة أطوال الروابط، والطيوف الالكترونية تسهل معرفة البنية الالكترونية. فالطيوف تقدم معلومات بنيوية متنوعة عن الجزيئات.

الأمواج الكهرطيسية :

تتكون الأمواج الكهرطيسية من وجهة النظر الكلاسيكية القائمة على النظريةالكهرطيسة، من حقلين كهربائي ومغناطيسي، تتغير شدتاهما بشكل دوري، وتنتقل هذه التغيرات في الفضاء بسرعة انتقال الضوء مشكلة ما يسمى بالأمواج الكهرطيسية. فالشعاع الذي يسير وفق المحور $\overrightarrow{oz}$ مثلاً يتكون من حقلين متعامدين أحدهما على الآخر وكلاهما عمودي على منحى سير الإشعاع، أي يوجد كلا الحقلين في مستو عمودي دائماً على منحى سير الشعاع. يغير الحقلان منحيهما في الحالة العامة لكنهما يبقيان دائماً في مستو عمودي على اتجاه الشعاع. يمكن الحصول على شعاع مستقطب أي شعاع يبقى فيه كل حقل في مستو واحد مثل المستوي x z على الشكل (٢) الذي يوجد فيه الحقل الكهربائي.



شكل (٢) شعاع كهرطيسي مستقطب

يلعب الحقل الكهربائي في الأمواج الكهرطيسية دوراً أساسياً في الطيوف. تتغير شدة هذا الحقل، E، من نقطة لأخرى على طول مسار الشعاع كما تتغير في النقطة الواحدة مع الزمن، وهي تُعطى بالعلاقة التالية:

$$E = E_0 \cos 2\pi\upsilon \left(t - \frac{z}{c}\right) \qquad (٤)$$

حيث c سرعة الضوء و υ تواتر الشعاع الضوئي أو تواتر اهتزاز الحقل الكهربائي E . يرتبط التواتر υ بطول الموجة الكهرطيسية λ بالعلاقة :

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} = \bar{\upsilon} . c \quad , \quad \bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} \qquad (٥)$$

تتميز الأشعة عن بعضها البعض بقيمة التواتر υ. يستخدم أحياناً كثيرة مقدار آخر هو عدد الموجة (أو العدد الموجي) وهو يساوي إلى التواتر مقسوماً على سرعة الأمواج الكهرطيسية (سرعة الضوء):

$$\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{C} = \frac{1}{\lambda} \quad , \quad \left(cm^{-1}\right) \qquad (٦)$$

يقاس العدد الموجي بـ cm^{-1} (مقلوب السنتميتر).

تعتبر الأشعة الكهرطيسية أيضاً، من وجهة نظر ميكانيك الكم، تدفقاً من الفوتونات طاقة كل فوتون منها تساوي :

$$\varepsilon = h\,\upsilon \qquad (٧)$$

حيث h ثابتة بلانك وتساوي $h = 6.624 \times 10^{-34}$ Joules. s .

عندما يمتص جزئ أشعة كهرطيسية تكون طاقة الانتقال في الجزئ (ΔE)

مساوية إلى طاقة الفوتون $h\upsilon$ (انظر العلاقة ١).

تُقسم الأمواج الكهرطيسية إلى أنواع حسب قيمة تواترها. تشكل مجموعة تواترات مختلف الأشعة ما يسمى طيف الأمواج الكهرطيسية. يحوي هذا الطيف على أمواج ميكروية ذات تواترات صغيرة نسبياً، وأمواج تحت الحمراءبعيدة وتحت الحمراء. ثم أمواج الطيف المرئي والأمواج فوق البنفسجية وأمواج أشعة x وأمواج أشعة غاما. يبين الجدول (١) تواترات بعض هذه الأمواج.

جدول(١) تواترات بعض الأمواج الكهرطيسية

الموجة:	فوق بنفسجية	بنفسجية	حمراء	تحت حمراء	تحت حمراء بعيدة	ميكروية
التردد $\bar{\upsilon}\ cm^{-1}$	3.2×10^4	2.4×10^4	1.2×10^4	10^4	10^2	10

عندما تقع الأمواج الميكروية على المادة تحصل فيها بشكل عام انتقالات بين مستويات طاقة الحركة الدورانية، وعندما تسقط على المادة أمواج تحت حمراء يحصل فيها انتقالات بين مستويات طاقة الحركات الاهتزازية، أما الانتقالات بين مستويات الطاقة الالكترونية فتتطلب ضوءاً مرئياً أو أمواجاً ما فوق البنفسجية.

نظرية الاضطراب Perturbation theory:

عندما تتفاعل جزيئات المادة مع الأمواج الكهرطيسية فإنها تتأثر بالحقلين الكهربائي والمغناطيسي في هذه الأمواج وخاصة الحقل الكهربائي الذي يؤثر على حركة الالكترونات والنوى في الجزئ. ينتج من جراء ذلك تغيرات في حركات هذه الجسيمات مما يؤدي إلى الانتقالات بين مستويات الطاقة.

إن تعرض الجزئ للأمواج الكهرطيسية يجعله في حالة غير مستقرة بعد أن كان مستقراً، وهذا يعني أن تابع موجة الجزئ خلال فترة تعرضه للأمواج الكهرطيسية يتغير نظراً لوجود الحقل الخارجي. لكي ندرس التغيرات التي يمكن أن تطرأ على حالة الجزئ وعلى تابع موجته لا بد لنا من الاستعانة بنظرية هامة تدعى نظرية الإضطراب Pertubation theory . هذه النظرية عامة ولها تطبيقات هامة لا سيما في عملية ايجاد حلول لمعادلة شرودنغر في الجزيئات أو الجمل المعقدة. سنعطي فيما يلي موجزاً عن هذه النظرية.

لنفرض أننا بصدد ايجاد حلول معادلة شرودنغر لجملة (نظام)، الهاملتوني فيها هو H:

$$H \psi_i = E_i \psi_i \qquad (٨)$$

قد يشمل الهاملتوني هنا المؤثرات الناتجة عن الحقول الخارجية. لنفرض الآن أنه يمكن كتابة H على شكل مجموع جزئين، أحدهما H° يمثل القسم الأكبر من طاقة الجزئ، والاخر H' يمثل جزءاً صغيراً من الطاقة بالمقارنة مع H°، أي :

$$H = H^\circ + H' \qquad (٩)$$

ولنفرض الآن أن حلول المعادلة التالية:

$$H^{\circ}\ \psi_i^{\circ} = E_i^{\circ}\ \psi_i^{\circ} \qquad (١٠)$$

معلومة بدقة. تعتبر المعادلة (١٠) معادلة تقريبية للمعادلة (٨) التي تهمنا هنا.
إذا كان الجزء H' من الهاملتوني يمثل طاقة صغيرة تكون التوابع ψ_i للجملة المدروسة قريبة من التوابع ψ_i°، كما أن الطاقة E_i تكون قريبة من E_i° ومع ذلك يمكننا هنا أن نحسن ψ_i° و E_i° لنقترب من الحل الصحيح ψ_i و E_i. نقوم بهذه العملية على خطوات:

نكتب الهاملتوني H على الشكل التالي:

$$H = H^{\circ} + \lambda H' \qquad (١١)$$

حيث λ وسيط. إذا وضعنا $\lambda = 1$ نحصل على الهاملتوني الصحيح للجملة المدروسة المعطى بـ(٩). إن ادخال هذا الوسيط يساعدنا في ايجاد طريقة للوصول إلى حلول تقريبية على المستوى التقريبي الذي نريده. إذا عوضنا (١١) في معادلة شرودنغر (٨) نحصل على معادلة يوجد فيها الوسيط λ، وهذا يعني أن حلول هذه المعادلة تابعة لهذا الوسيط. نستطيع إذن أن ننشر التوابع ψ_i (حلول معادلة شرودنغر الصحيحة) وكذلك الطاقة E_i بتابعية λ باستخدام سلسلة ماك لوران:

$$\psi_i = \psi_i^{\circ} + \lambda\, \psi_i^{(1)} + \lambda^2\, \psi_i^{(2)} + \dots \qquad (١٢)$$

$$E_i = E_i^{\circ} + \lambda\, E_i^{(1)} + \lambda^2\, E_i^{(2)} + \dots \qquad (١٣)$$

من الواضح هنا أنه إذا كانت قيمة λ صفراً يصبح $H = H^{\circ}$ وتأخذ معادلة

شرودنغر الشكل (١٠) وتصبح $\psi_i = \psi_i^{\circ}$ و $E_i = E_i^{\circ}$. أما إذا كانت قيمة λ مساوية للواحد، $\lambda = 1$ ، فإننا نحصل على حلول المعادلة (٨). تمثل المقادير $\psi_i^{(1)}$, $\psi_i^{(2)}$ ...، التصحيحات التي يمكن ادخالها على ψ_i^0 للحصول على حل تقريبي لـ (٨) أفضل من حلول (١٠). يُدعى $E_i^{(1)}$ الطاقة من المرتبة الأولى، و $E_i^{(2)}$ الطاقة من المرتبة الثانية وهكذا. تعود المسألة إذن إلى ايجاد التصحيحيات $\psi_i^{(1)}$, $\psi_i^{(2)}$ .... الخ، وكذلك $E_i^{(1)}$ و $E_i^{(2)}$ . . .، بتابعية حلول المعادلة (١٠) المعلومة وهي التوابع ψ_i^0 وقيم الطاقة المقابلة لها E_i° وتابعية H' المبين في (٩).

إن حلول المعادلة (١٠)، أي مجموعة التوابع ψ_n^0 الخاصة للهاملتوني H° تشكل قاعدة متعامدة ومنظمة، أي أنها تحقق العلاقة التالية :

$$\int \psi_n^0 \ \psi_m^0 \, d v = \delta_{n m} \qquad (١٤)$$

لنفرض الان أن ψ_i هو حل صحيح للمعادلة: $(H^{\circ} + \lambda H')\, \psi_i = E_i\, \psi_i$ وهو معطى أيضاً بالعلاقة (١٢). من المعلوم أن ضرب التابع ψ_i بثابتة لا يغير من كون التابع حلاً خاصاً لمعادلة شرودنغر، كما أنه لا يغير من قيمته الخاصة E_i. نستطيع إذن أن نضرب ψ_i بثابتة بحيث يكون تكامل جداء هذا التابع (بعد ضربه بالثابتة المناسبة) في التابع التقريبي ψ_i^0 مساوياً الواحد:

$$\int \psi_i^0 \, \psi_i \, d v = 1 \qquad (١٥)$$

إذا ضربنا الآن طرفي (١٢) بـ ψ_i^0 وكاملنا، آخذين بعين الاعتبار (١٥) نحصل على ما يلي :

$$1 = 1 + \lambda \int \psi_i^0 \, \psi_i^{(1)} \, d v + \lambda^2 \int \psi_i^0 \, \psi_i^{(2)} d v + \ldots \qquad (١٦)$$

هذه العلاقة يجب أن تكون صحيحة مهما كانت قيمة الوسيط λ . هذا يعني أنه يجب أن تكون هناك مطابقة بين أمثال λ^n في طرفي العلاقة. ينتج من ذلك أن التكاملات في (١٦) يجب أن تكون معدومة :

$$\int \psi_i^0 \, \psi_i^{(n)} \, d\,v = 0 \quad , \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (١٧)$$

هذا يعني أن التصحيحات من جميع المراتب، $\psi_i^{(1)}$, $\psi_i^{(2)}$ ... التي يمكن ادخالها على ψ_i^0 (المعادلة ١٢) جميعها متعامدة مع التابع ψ_i^0 نفسه.

لنعوض الآن (١٢) و (١٣) في معادلة شرودنغر فنحصل على ما يلي :

$$\left(H^\circ + \lambda H'\right)\left[\psi_i^0 + \lambda\,\psi_i^{(1)} + \lambda^2\,\psi_i^{(2)} + ..\right] =$$

$$\left(E_i^0 + \lambda\,E_i^{(1)} + \lambda^2\,E_i^{(2)} + ..\right)\left[\psi_i^0 + \lambda\,\psi_i^{(1)} + \lambda^2\,\psi_i^{(2)} + \ldots\right] \qquad (١٨)$$

يمكن كتابة هذه المعادلة بشكل مكثف على النحو التالي :

$$\left(H^\circ + \lambda H'\right)\sum_{n=0} \lambda^n\,\psi_i^{(n)} = \sum_{n=0} \lambda^n\,E_i^{(n)} \sum_{m=0} \lambda^m\,\psi_i^{(m)}$$

أو :

$$\sum_{n=0} \lambda^n\,H^\circ\,\psi_i^{(n)} + \sum_{n=0} \lambda^{n+1}\,H'\,\psi_i^{(n)} =$$

$$\sum_{n=0}\sum_{m=0} \lambda^{n+m} \times E_i^{(n)}\,\psi_i^{(m)} \qquad (١٩)$$

إذا جعلنا أمثال λ (من القوى المختلفة) متساوية في الطرفين نحصل على

المعادلات التالية:

$$H^{\circ}\,\psi_i^0 = E_i^0\,\psi_i^0 \qquad (٢٠-آ)$$

$$H^{\circ}\,\psi_i^{(1)} + H'\,\psi_i^0 = E_i^0\,\psi_i^{(1)} + E_i^{(1)}\,\psi_i^{(0)} \qquad (٢٠-ب)$$

$$H^{\circ}\,\psi_i^{(2)} + H'\,\psi_i^{(1)} = E_i^{(0)}\,\psi_i^{(2)} + E_i^{(1)}\,\psi_i^{(1)} + E_i^{(2)}\,\psi_i^{(0)} \qquad (٢٠-جـ)$$

$$H^{\circ}\,\psi_i^{(3)} + H'\psi_i^{(2)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(3)} + E_i^{(1)}\psi_i^{(2)} + E_i^{(2)}\psi_i^{(1)} + E_i^{(3)}\psi_i^{(0)} \qquad (٢٠-د)$$

$$\vdots$$

هكذا نكون قد جزأنا معادلة شرودنغر إلى عدد كبير من المعادلات. إن المعادلة الأولى من هذه المجموعة (٢٠) تمثل تقريبياً من المرتبة صفر لمعادلة شرودنغر، أما المعادلات الأخرى فتسمح بإيجاد التصحيحات من المراتب المختلفة $\psi^{(1)}, \psi^{(2)}\ldots$

نضرب الآن طرفي كل معادلة من المجموعة السابقة بـ $\psi_i^{(0)}$ ونكامل، ونأخذ بعين الاعتبار علاقة التعامد (١٧)، فنحصل على المعادلات التالية:

$$E_i^{(0)} = \int \psi_i^{(0)}\,H^{\circ}\,\psi_i^{(0)}\,dv \equiv \langle \psi_i^{(0)} | H^{\circ} | \psi_i^{(0)} \rangle \qquad (٢١-آ)$$

$$E_i^{(1)} = \int \psi_i^{(0)}\,H'\,\psi_i^{(0)}\,dv \equiv \langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_i^{(0)} \rangle \qquad (٢١-ب)$$

$$E_i^{(2)} = \int \psi_i^{(0)}\,H'\,\psi_i^{(1)}\,dv \equiv \langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_i^{(1)} \rangle \qquad (٢١-جـ)$$

$$E_i^{(3)} = \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(2)} \, dv \equiv \left\langle \psi_i^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_i^{(2)} \right\rangle \qquad (٢١-د)$$

لقد استخدمنا هنا الخاصة الهرميتية لـ $H°$ (راجع العلاقة ١٦ من الفصل الرابع)، أي:

$$\int \psi_i^{(0)} \left(H° \psi_i^{(n)}\right) dv = \int \left(H° \psi_i^{(0)}\right) \psi_i^{(n)} \, dv$$

$$= \int \left(E^{(0)} \psi_i^{(0)}\right) \psi_i^{(n)} \, dv \quad (٢٢)$$

لكن التكامل الأخير معدوم بسبب علاقة التعامد (١٧).

إن المجاهيل الوحيدة حتى الآن هي التصحيحات $\psi_i^{(1)}$ و $\psi_i^{(2)}$ و $\psi_i^{(3)}$ . . الخ. نحصل على هذه التصحيحات بحل مجموعة المعادلات (٢٠). إن حلول (٢٠ - آ) معلومة حسب الفرض. لنبدأ الآن بالمعادلة (٢٠ - ب) التي تعطينا التصحيح من الرتبة الأولى $\psi_i^{(1)}$. إن الوصول إلى معرفة $\psi_i^{(1)}$ يسمح لنا بحساب التصحيح $E_i^{(2)}$ على الطاقة، (المعادلة ٢١ - جـ) وهو تصحيح من الرتبة الثانية. لهذا يكتفى عادة بحل المعادلة(٢٠ - ب) لمعرفة $\psi_i^{(1)}$ ثم حساب $E_i^{(1)}$ و $E_i^{(2)}$. نكتب المعادلة (٢٠ - ب) على الشكل التالي:

$$\left(E_i^{(0)} - H°\right) \psi_i^{(1)} = \left(H' - E_i^{(1)}\right) \psi_i^{(0)} \qquad (٢٣)$$

هذه المعادلة ليست معادلة قيم خاصة. إحدى الطرق لحلها هي أن ننشر $\psi_i^{(1)}$ في قاعدة التوابع $\psi_n^{(0)}$ ، حلول المعادلة (١٠) (وهي نفس المعادلة ٢٠ - آ). نكتب إذن:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_n C_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \qquad (٢٤)$$

إذا ضربنا طرفي هذه المعادلة بـ $\psi_m^{(0)}$ وكاملنا، وأخذنا بعين الاعتبار تعامد التوابع $\psi_n^{(0)}$ نحصل على:

$$C_m^{(1)} = \int \psi_m^{(0)} \psi_i^{(1)} \, d\,v \equiv \left\langle \psi_m^{(0)} \mid \psi_i^{(1)} \right\rangle \qquad (٢٥)$$

إذا رجعنا الآن إلى العلاقة (١٧) نستنتج أن أحد الأمثال السابقة معدوم وهو:

$$C_i^{(1)} = \int \psi_i^{(0)} \psi_i^{(1)} \, d\,v \equiv \left\langle \psi_i^{(0)} \mid \psi_i^{(1)} \right\rangle \qquad (٢٦)$$

نكتب المعادلة (٢٤)، استناداً إلى ذلك كما يلي:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_n{}' C_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \qquad (٢٧)$$

إن الفتحة على إشارة الجمع تعني أن الحد المقابل إلى $n = i$ غير وارد في المجموع.

نعوض الان (٢٧) في (٢٣):

$$\left(E_i^{(0)} - H^\circ\right) = \sum_n{}' C_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \equiv \left(H' - E_i^{(1)}\right) \psi_i^{(0)}$$

$$\sum{}' C_n^{(1)} \left(E_i^{(0)} \psi_n^{(0)} - H^\circ \psi_n^{(0)}\right) = \left(H' - E_i^{(1)}\right) \psi_i^{(0)} \qquad (٢٨)$$

نبدل $H^\circ \psi_n^{(0)}$ بـ $E^{(0)} \psi_n^{(0)}$ فنحصل على ما يلي:

$$\sum{}' C_n^{(1)} \left(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = \left(H' - E_i^{(1)}\right) \psi_i^{(0)} \qquad (٢٩)$$

إذا ضربنا طرفي المعادلة السابقة بـ $\psi_m^{(0)}$وكاملنا آخذين في الاعتبار تعامد التوابع $\psi_n^{(0)}$ نحصل على ما يلي:

$$C_m^{(1)} \left(E_i^{(0)} - E_m^{(0)}\right) = \int \psi_m^{(0)} H' \psi_i^{(0)} d v - \left\langle \psi_m^{(0)} |H'| \psi_i^{(0)} \right\rangle$$

أي:

$$C_m^{(1)} = \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} |H'| \psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_i^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad , \quad (m \neq i) \qquad (٣٠)$$

تسمح هذه العلاقة بحساب الأمثال $C_m^{(1)}$ بتابعية الحلول التقريبية المعلومة $\psi_m^{(0)}$ و $E_m^{(0)}$.

إذا عوضنا في (٢٧) نحصل على التصحيح من الرتبة الأولى لتابع الموجة:

$$\psi_i^{(1)} = \sum_n{}' \left[\frac{\left\langle \psi_n^{(0)} |H'| \psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \right] \times \psi_n^{(0)} \qquad (٣١)$$

نعوض (٣١) في (٢١ - جـ) فنحصل على عبارة التصحيح من الرتبة الثانية للطاقة:

$$E_i^{(2)} = \sum_n{}' \left[\frac{\left\langle \psi_n^{(0)} |H'| \psi_i^{(0)} \right\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \right] \left\langle \psi_i^{(0)} |H'| \psi_n^{(0)} \right\rangle$$

أي:

$$E_i^{(2)} = \sum_n{}' \frac{\left|\left\langle \psi_n^{(0)} \left| H' \right| \psi_i^{(0)} \right\rangle\right|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad (٣٢)$$

هكذا نرى أنه بالإمكان حساب التصحيح على الطاقة التقريبية $E_i^{(0)}$ باستخدام العلاقة (٢١ - ب) التي تعطي التصحيح من الرتبة الأولى والعلاقة (٣٢) التي تعطي التصحيح من الرتبة الثانية. كل ما يلزم هنا هو معرفة التوابع $\psi_i^{(0)}$ و $E_i^{(0)}$ والجزء H' من الهاملتوني. يدعى H' عادة : الاضطراب (Perturbation).

نرى من العلاقة (٣١) أن المساهمة الكبرى في $\psi_i^{(1)}$ تأتي من التوابع $\psi_n^{(0)}$ التي لها طاقة $E_n^{(0)}$ قريبة من الطاقة $E_i^{(0)}$.

ينطبق هذا القول أيضاً على العلاقة (٣٢).

نشير هنا أيضاً إلى أن العلاقات السابقة (٣٢) و (٣١) تكون صحيحة إذا لم يكن هناك تعدد بين مستويات الطاقة $E_i^{(0)}$. إن وجود تعدد يجعل المقام في بعض حدود الجمع في (٣١) أو (٣٢) صفراً. يتطلب وجود تعدد في مستويات الطاقة صياغة رياضية لنظرية الاضطراب تختلف عن الصياغة السابقة، لكننا لن ندخل هنا في تفصيلات هذا الموضوع.

تفيد نظرية الاضطراب في شكلها السابق في ايجاد تصحيحات من الرتبة n على حلول شرودنغر غير التابعة للزمن. كلما كانت الرتبة n أعلى كان التصحيح الناتج أفضل، مما يجعل حل معادلة شرودنغر يقترب من الحل الصحيح، هذا يبين أهمية هذه النظرية

حالة خاصة : نظرية اضطراب مولر-بليسيت:

إذا اعتبرنا الاضطراب H' مساوياً إلى طاقة التدافع بين الالكترونات في

الجزئ، $H' = \sum_{i}\sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}}$، ووضعنا $H^\circ = H - H'$، فإن حلول المعادلة $H^\circ \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$ تكتب على شكل معينات سلاتر. إذا حسبنا الآن الطاقة باستخدام الهاملتوني H نجد:

$$E_i = \left\langle \psi_i^{(0)} \middle| H^\circ + H' \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle$$

$$= \left\langle \psi_i^{(0)} \middle| H^\circ \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_i^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} + E^{(1)}$$

استخدمنا هنا العلاقة (٢١ – ب). إن الطاقة E_i هي في الواقع الطاقة الناتجة عن طريقة الحقل ذو الانسجام الداخلي SCF . هذا يعني أن التصحيح من المرتبة الأولى $E^{(1)}$ هو متضمن في طريقة SCF. ومن أجل تحسين الطاقة نحسب التصحيح من المرتبة الثانية $E^{(2)}$. نختار هنا التوابع $\psi_n^{(0)}$ التي تمثل التشكلات المضاعفة (doubles)، لأن التشكلات المفردة (singles) لا تساهم في قيمة $E^{(2)}$ استناداً إلى نظرية بريلوين التي ذكرناها في الفصل السابق.

نطبق إذن العلاقة (٣٢)، حيث نضع $\psi_i^{(0)} = \psi^0$. ψ^0 هو تابع الحالة الأرضية، ونضع : $\psi_n^{(0)} = \psi_{ij}^{ab}$. إذا حسبنا التكامل في بسط الكسر في (٣٢) استناداً إلى قواعد كوندون– سلاتر، ولاحظنا أن:

$$E^{(0)} - E_i^{(0)} \cong \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$$

فإننا نجد:

$$E^{(2)} = \sum_{i<}^{occ} \sum_{j} \sum_{a<}^{Virt} \sum_{b} \frac{\left(V_{ij}^{ab}\right)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

وهي العلاقة (١١٥) في الفصل السابق التي تمثل التصحيح (MP2) .

تفاعل الجزيئات مع حقل خارجي تابع للزمن:

عندما تتعرض الجزيئات إلى أمواج كهرطيسية تتأثر بالحقل الكهربائي في هذه الأمواج، وهو حقل يتغير مع الزمن. ينتج من هذا التفاعل تغيرات في حالة الجزيئات قد تؤدي إلى انتقالها إلى مستويات أخرى من الطاقة. إن دراسة حالة الجزئ الخاضع إلى حقل خارجي متغير مع الزمن تتطلب استخدام معادلة شرودنغر التابعة للزمن. سنعتبر فيما يلي الحقل الخارجي بمثابة اضطراب H' . وسنحل معادلة شرودنغر مستخدمين نفس المفاهيم التي عرضناها في نظرية الاضطراب السابقة. إن وجود الزمن يجعل العلاقات هنا تختلف قليلاً عما وجدناه سابقاً، إلا أن مبادئ النظرية تبقى نفسها.

إن معادلة شرودنغر التابعة للزمن للجزئ قبل تعرضه للأمواج الكهرطيسية هي:

$$H^{\circ}\,\psi_1^{(0)} = i\,h\,\frac{\partial\,\psi_1^{(0)}}{\partial\,t} \qquad (٣٣)$$

إن الحلول الخاصة لهذه المعادلة ، $\psi_\ell^{(0)}$، هي من الشكل:

$$\psi_\ell^{(0)} = \varphi_\ell^{(0)}\,.\,e^{-i\,E_\ell^0\,.\,t/\hbar} \qquad (٣٤)$$

حيث $\psi_\ell^{(0)}$ هي حلول معادلة شرودنغر غير التابع للزمن (راجع الفصل الرابع). تتصف التوابع (٣٤) بأنها متعامدة ومنظمة:

$$\int \psi_\ell^{(0)*}\psi_m^{(0)}\, d\,v = e^{-i\left(E_m^0 - E_\ell^0\right).\, t/\hbar} \int \phi_\ell^{(0)*}\phi_m^{(0)}\, d\,v = \delta_{lm} \quad (٣٥)$$

ذلك لأن التوابع $\phi_\ell^{(0)}$ هي متعامدة ومنظمة.

لنفرض أن الحقل الخارجي الذي يخضع له الجزئ يُحدث اضطراباً قدرة H' في الهاملتوني. إن H' تابع للزمن عادة. تصبح معادلة شرودنغر للجزئ كما يلي:

$$\left(H^\circ + \lambda\, H'\right) \psi_\ell = i\,\hbar\, \frac{\partial\, \psi_\ell}{\partial\, t} \quad (٣٦)$$

حيث أدخلنا هنا الوسيط λ كما فعلنا في الفقرة السابقة. إن حلول المعادلة (٣٦) تابعة للزمن والوسيط λ . ننشر هذه الحلول بتابعيةλ وفق سلسلة ماك لوران:

$$\psi_\ell = \psi_\ell^{(0)} + \lambda\, \psi_\ell^{(1)} + \lambda^2\, \psi_\ell^{(2)} + .. \quad (٣٧)$$

نعوض الآن (٣٧) في (٣٦) فنحصل على ما يلي:

$$\left(H^\circ + \lambda\, H'\right) \sum_{n=0} \lambda^n\, \psi_\ell^{(n)} = i\,\hbar \sum_{n=0} \lambda^n\, \frac{\partial\, \psi_\ell^{(n)}}{\partial\, t} \quad (٣٨)$$

هذه المعادلة محققة من أجل جميع قيم الوسيط λ ، وهذا يستوجب أن تكون أمثال λ من جميع القوى متساوية في الطرفين مما يؤدي إلى المعادلات التالية :

$$H^\circ\, \psi_\ell^{(0)} = i\,\hbar\, \frac{\partial\, \psi_\ell^{(0)}}{\partial\, t} \quad (٣٩-آ)$$

$$H^\circ\, \psi_\ell^{(1)} + H'\, \psi_\ell^{(0)} = i\,\hbar\, \frac{\partial\, \psi_\ell^{(1)}}{\partial\, t} \quad (٣٩-ب)$$

$$H^{\circ}\,\psi_{\ell}^{(2)} + H'\,\psi_{\ell}^{(1)} = i\hbar\,\frac{\partial \psi_{\ell}^{(2)}}{\partial t} \qquad (٣٩-ج)$$

. .

. .

إن أولى المعادلات السابقة هي معادلة شرودنغر التابعة للزمن للجزئ قبل تعرضه للحقل الخارجي وحلولها معروفة (حسب الفرض). لايجاد $\psi_{\ell}^{(1)}$ نلجأ [illegible] (٣٩ - ب)، وننشر $\psi_{\ell}^{(1)}$ في القاعدة $\psi_n^{(0)}$:

$$\psi_{\ell}^{(1)} = \sum_{n=1} C_n^{(\ell)}\,\psi_n^{(0)} \qquad (٤٠)$$

تعود المسألة إذن إلى حساب الأمثال $C_n^{(\ell)}$. نعوض (٤٠) في (٣٩ - ب) مع ملاحظة أن الأمثال $C_n^{(\ell)}$ تابعة للزمن، فنحصل على ما يلي:

$$H^{\circ} \sum_{n} C_n^{(\ell)}\,\psi_n^{(0)} + H'\,\psi_{\ell}^{(0)} =$$

$$i\hbar \sum_{n} \left[\psi_n^{(0)}\,\frac{\partial C_n^{(\ell)}}{\partial t} + C_n^{(\ell)}\,\frac{\partial \psi_n^{(0)}}{\partial t} \right] \qquad (٤١)$$

إذا لاحظنا الآن أن $i\hbar\,\frac{\partial \psi_n^{(0)}}{\partial t}$ يساوي إلى $H^{\circ}\,\psi_n^{(0)}$ (استناداً إلى ٣٣) نستنتج أن الحد الأخير بين القوسين في الطرف الأيمن من المعادلة السابقة يساوي إلى الحد الأول من طرفها الأيسر، والمعادلة (٤١) تختصر إلى ما يلي:

$$H'\,\psi_{\ell}^{(0)} = i\hbar \sum_{n=1} \psi_n^{(0)}\,\frac{\partial C_n^{(\ell)}}{\partial t} \qquad (٤٢)$$

نضرب طرفي المعادلة السابقة بـ $\psi_n^{(0)*}$ ونكامل على الاحداثيات المكانية،

آخذين بعين الاعتبار العلاقة (٣٥) فنجد :

$$\langle \psi_n^{(0)} \; |H'| \; \psi_\ell^{(0)} \rangle = i\hbar \frac{\partial \; C_n^{(\ell)}}{\partial t} \qquad (٤٣)$$

تكتب هذه العلاقة على النحو التالي :

$$\frac{d \; C_n^{(\ell)}}{dt} = - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_n^{(0)} | \; H' | \; \psi_\ell^{(0)} \rangle \qquad (٤٤)$$

يمكن التعويض عن $\psi_n^{(0)}$ و $\psi_\ell^{(0)}$ بما يساويهما استناداً إلى (٣٤) :

$$\frac{d \, C_n^{(\ell)}}{dt} = - \frac{i}{\hbar} e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0\right) t / \hbar} \times H_{n\ell} \qquad (٤٥)$$

حيث وضعنا هنا :

$$H_{n\ell} = \int \phi_n^{(0)*} H' \; \phi_\ell^{(0)} \, dv \equiv \langle \phi_n^{(0)} | H' | \phi_\ell^{(0)} \rangle \qquad (٤٦)$$

نضرب الآن طرفي (٤٥) بـ dt ونكامل بالنسبة للزمن فنحصل على العلاقة العامة التي تسمح لنا بحساب الأمثال $C_n^{(\ell)}$:

$$C_n^{(\ell)} = - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{n\ell} \, e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0\right) t / \hbar} . \, dt \qquad (٤٧)$$

بعد حساب الثوابت $C_n^{(\ell)}$ نحسب التصحيح من الرتبة الأولى، $\psi_\ell^{(1)}$ ، من المعادلة (٤٠). نكتفي هنا بالتصحيح من الرتبة الأولى ونهمل التصحيحات من رتب أعلى، مثل $\psi_l^{(2)}, \; \psi_l^{(3)}$ . .

تطبيق :

لننظر الآن في تأثير الحقل الكهربائي الناتج عن الموجة الكهرطيسية على

الجزئ. يتعرض الجزئ هنا إلى حقل كهربائي دوري (جيبي) يمكن كتابته على النحو التالي:

$$\vec{E} = 2\,\vec{E}_0 \cos 2\pi \upsilon t \qquad (٤٨)$$

حيث رمزنا إلى السعة العظمى للحقل في مكان وجود الجزئ بـ $2\,\vec{E}_0$.

υ هي تواتر (تردد) الحقل أو تواتر الموجة الكهرطيسية. يفضل كتابة العلاقة (٤٨) بالشكل الأسيّ المكافئ التالي:

$$\vec{E} = \vec{E}_0\left(e^{2\pi i \upsilon t} + e^{-2\pi i \upsilon t}\right) \qquad (٤٩)$$

حيث i هنا هي $\sqrt{-1}$. يؤثر الحقل $\vec{E}$ على عزم ثنائي القطب الكهربائي $\vec{\mu}$ للجزئ. ويكتسب الجزئ من جراء ذلك طاقة قدرها: $H' = \vec{E}\,\vec{\mu}$، وهي الاضطراب الذي يجب أن يضاف إلى الهاملتوني $H°$. إذا استخدمنا (٤٩) نكتب:

$$H' = \vec{E}_0 . \vec{\mu}\left(e^{2\pi i \upsilon t} + e^{-2\pi i \upsilon t}\right) \qquad (٥٠)$$

نعوض H' في (٤٦) فنحصل على قيمة العنصر $H_{n\ell}$:

$$H'_{n\ell} = \vec{E}_0\left(e^{2\pi i \upsilon t} + e^{-2\pi i \upsilon t}\right) \int \phi_n^{(0)*}\, \vec{\mu}\, \phi_\ell^{(0)}\, d v \qquad (٥١)$$

يدعى التكامل في العلاقة السابقة عزم الانتقال (transition moment) ويرمز له عادة بالرمز: $\vec{M}_{n\ell}$:

$$\vec{M}_{n\ell} = \int \phi_n^{(0)*} \, \vec{\mu} \, \phi_\ell^{(0)} \, dv \qquad (٥٢)$$

إن $\vec{M}_{n\ell}$ مقدار متجه لأن العزم الكهربائي مقدار متجه . تحسب مركبات هذا العزم من العلاقات الثلاث التالية :

$$(M_{n\ell})_x = \int \phi_n^{(0)*} \, \mu_x \, \phi_\ell^{(0)} \, dx \qquad (٥٣ - آ)$$

$$(M_{n\ell})_y = \int \phi_n^{(0)*} \, \mu_y \, \phi_\ell^{(0)} \, dy \qquad (٥٣ - ب)$$

$$(M_{n\ell})_z = \int \phi_n^{(0)*} \, \mu_z \, \phi_\ell^{(0)} \, dz \qquad (٥٣ - جـ)$$

حيث μ_x, μ_y, μ_z هي مركبات العزم الكهربائى للجزئ على محاور الاحداثيات . يحسب طول متجه عزم الانتقال بعد ذلك من العلاقة التالية :

$$M_{n\ell}^2 = (M_{n\ell})_x^2 + (M_{n\ell})_y^2 + (M_{n\ell})_z^2 \qquad (٥٤)$$

هكذا نرى أن العنصر $H'_{n\ell}$ يساوي إلى :

$$H_{n\ell} = \vec{E}_0 . \vec{M}_{n\ell} \left(e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t} \right) \qquad (٥٥)$$

حيث عوضنا (٥٢) في (٥١). علينا الآن أن نحسب الأمثال $C_n^{(\ell)}$ من (٤٧)، لذلك نعوض عن $H_{n\ell}$ في هذه المعادلة من (٥٥) فنحصل على العلاقة التالية :

$$C_n^{(\ell)} = -\frac{i}{\hbar}\ \vec{E}_0 .\ \vec{M}_{n\ell} \int \left(e^{2\pi i \upsilon t} + e^{-2\pi i \upsilon t}\right) \times$$

$$e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0\right) t/\hbar} .\ dt \qquad (٥٦)$$

يؤدي اجراء التكامل المحدود في العلاقة السابقة إلى ما يلي :

$$C_n^{(\ell)} = \vec{E}_0 .\ \vec{M}_{n\ell} \left[\frac{e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0 - \omega\hbar\right)t/\hbar} - 1}{E_\ell^0 - E_n^0 - \omega\hbar} \right.$$

$$\left. + \frac{e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)t/\hbar} - 1}{E_\ell^0 - E_n^0 + \omega h} \right] \qquad (٥٧)$$

حيث وضعنا $\omega = 2\pi\upsilon$ (لاحظ أن $\omega\hbar = 2\pi\upsilon h / 2\pi = h\upsilon$). يجب أن نقف الآن وقفة قصيرة بعد أن حسبنا الأمثال $C_n^{(\ell)}$ وصار بإمكاننا حساب $\psi_\ell^{(1)}$ من (٤٠)، وبالتالي حساب التابع ψ_ℓ (٣٧)، لنر ماذا تتضمنه النتائج السابقة من معان فيزيائية تخص امتصاص الجزيء للطاقة الكهرطيسية.

لنبدأ أولاً بالعلاقة (٣٧) ولنهمل التصحيحات من المرتبة العالية، ولنجعل $\lambda = 1$، فنكتب:

$$\psi_\ell \cong \psi_\ell^{(0)} + \psi_\ell^{(1)} \qquad (٥٨)$$

نعوض الآن $\psi_\ell^{(1)}$ من (٤٠) فنحصل على:

$$\psi_\ell \cong \psi_\ell^{(0)} + \sum_{n=1} C_n^{(\ell)}\ \psi_n^{(0)} \quad , (n \neq \ell) \qquad (٥٩)$$

تحسب الأمثال $C_n^{(\ell)}$ بواسطة العلاقة (٥٧). تعني العلاقة (٥٩) أن حالة الجزئ ψ_ℓ أثناء تعرضه للأمواج الكهرطيسية هي حالة متغيرة مع الزمن، فهي لم تعد الحالة البدائية $\psi_\ell^{(0)}$ التي كان عليها الجزئ قبل تعرضه للأمواج. بل أصبحت مزيجاً من الحالات: $\psi_\ell^{(0)}$ (الحالة البدائية) و $\psi_n^{(0)}$ حيث n تشير إلى جميع حالات الاستقرار الأخرى. تتعلق الأمثال $C_n^{(\ell)}$ بالزمن. إن الذي يحدد حالة الجزئ بعد فترة من الزمن هو قيم الأمثال $C_n^{(\ell)}$. إننا نهتم هنا بامتصاص الجزئ للطاقة لذلك سنفترض أن الحالة البدائية للجزئ $\psi_\ell^{(0)}$ كانت حالة الاستقرار الدنيا وأن جميع الحالات الأخرى ذات طاقة أعلى من طاقة $\psi_\ell^{(0)}$ ، أي: $E_n^0 > E_l^0$ من أجل جميع قيم n، $(n \neq \ell)$. هذا يعني أن المقدار $\Delta E = E_\ell^0 - E_n^0$ هو مقدار سالب إذا كان تواتر الأشعة الكهرطيسة υ, $(\upsilon = \omega / 2\pi)$، يحقق العلاقة التالية:

$$- \Delta E = - \left(E_\ell^0 - E_n^0\right) = h\,\upsilon$$

$$- \left(E_\ell^0 - E_n^0\right) = \omega \hbar \qquad (٦٠)$$

فإن المقام في الكسر الثاني في العلاقة (٥٧) يتناهى إلى الصفر ويصبح هذا الكسر المساهم الرئيسي في قيمة $C_n^{(\ell)}$. نستنتج من ذلك أنه إذا تحقق الشرط (٦٠) من أجل قيمة معينة لـ n فإن قيمة $C_n^{(\ell)}$ المقابلة لـ $\psi_n^{(0)}$ في (٥٩) تصبح مساوية تقريباً إلى ما يلي:

$$C_n^{(\ell)} \cong \vec{E}_0 . \vec{M}_{n\ell} \left[\frac{e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)t/\hbar} - 1}{E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar} \right] \qquad (٦١)$$

أما الأمثال المقابلة للحالات الأخرى فيمكن اهمالها، وبالتالي نكتب (٥٩) على الشكل التالي:

$$\psi_\ell \equiv \psi_\ell^{(0)} + C_n^{(\ell)} \psi_n^{(0)} \quad , \quad (n \neq \ell) \qquad (٦٢)$$

عندما يتحقق الشرط (٦٠) تكون قيمة $C_n^{(\ell)}$ كبيرة لدرجة أن ψ_ℓ تصبح مكونة من $\psi_n^{(0)}$ أي أن الجزئ ينتقل إلى الحالة $\psi_n^{(0)}$ بعد أن كان في الحالة $\psi_\ell^{(0)}$. نرى من ناحية أخرى أن قيمة $C_n^{(\ell)}$ تتعلق أيضاً بقيمة عزم الانتقال $\vec{M}_{n\ell}$ ، فإذا كان هذا العزم معدوماً لا يحصل الإنتقال من الحالة $\psi_\ell^{(0)}$ إلى الحالة $\psi_n^{(0)}$ ، حتى لو تحقق الشرط (٦٠).

لنحسب سرعة (أو معدل) انتقال الجزئ من الحالة البدائية $\psi_\ell^{(0)}$ إلى الحالة $\psi_n^{(0)}$. يمثل التابع (٦٢) حالة الجزئ المتغيرة خلال فترة الانتقال، وإن مربع التابع (٦٢) يعطي كثافة الاحتمال لحالة الجزئ. هذه الكثافة تابعة للزمن t، ولاحداثيات الاكترونات والنوى في الجزئ:

$$\psi_\ell^* \psi_\ell = \rho\ (v, t) \qquad (٦٣)$$

حيث v تمثل الاحداثيات المكانية لجميع الجسيمات داخل الجزئ. إذا كاملنا ρ بالنسبة للاحداثيات نحصل على الكثافة التي تمثل حالة الجملة بتابعية الزمن فقط (بغض النظر عن مواقع الالكترونات والنوى). إذا عوضنا عن ψ_ℓ في (٦٣) بما يساويها من (٦٢) وأجرينا التكامل المذكور نحصل على ما يلي:

$$\int \psi_\ell^* \psi_\ell \, d\,v = \int \left(\psi_\ell^{(0)} + C_n^{(\ell)} \psi_n^{(0)}\right)^* \left(\psi_\ell^{(0)} + C_n^{(\ell)} \psi_\ell^{(0)}\right) d\,v$$

$$= \int \psi_\ell^{(0)*}\psi_\ell^{(0)}\,dv + C_n^{(\ell)} \int \psi_\ell^{(0)*}\psi_n^{(0)}\,dv + C_n^{(\ell)*}$$

$$\int \psi_n^{(0)*}\psi_\ell^{(0)}\,dv + C_n^{(\ell)*}C_n^{(\ell)} \int \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)}\,dv$$

$$\int \psi_\ell^{*}\,\psi_\ell\,dv = 1 + C_n^{(\ell)*}C_n^{(\ell)} \tag{٦٤}$$

وذلك لأن التابعين $\psi_\ell^{(0)}$ و $\psi_n^{(0)}$ منظمان ومتعامدان فيما بينهما. يمثل المقدار $C_n^{(\ell)} \, . \, C_n^{(\ell)*}$ مدى مساهمة الحالة $\psi_n^{(0)}$ في تحديد حالة الجزئ في كل لحظة t. لنحسب إذن هذا المقدار بالاستعانة بالعلاقة (٦١) فنجد:

$$C_n^{(\ell)*}\,C_n^{(\ell)} = \left(\vec{E}_0 .\ \vec{M}_{n\ell}\right)^2 \times \left[\frac{2 - e^{\,i\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)t/\hbar} - e^{-i\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)t/\hbar}}{\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)^2}\right] \tag{٦٥}$$

إذا وضعنا الآن $\left(E_\ell^0 - E_n^0 - \omega\,h\right) t/\hbar = 2\,x$ واستخدمنا العلاقات المعروفة

$$e^{i\,2x} + e^{-i\,2x} = 2\cos 2x = 2\left(\cos^2 x - \sin^2 x\right)$$

فإنه بإمكاننا تحويل العلاقة (٦٥) إلى الشكل التالي:

$$C_n^{(\ell)*}\,C_n^{(\ell)} = 4\left(\vec{E}_0 .\ \vec{M}_{n\ell}\right)^2 \left[\frac{\sin^2 \pi\left[E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right]\ t/\hbar}{\left(E_\ell^0 - E_n^0 + \omega\hbar\right)^2}\right] \tag{٦٦}$$

إذا كاملنا العلاقة السابقة بالنسبة لجميع التواترات (ω) الممكنة واعتبرنا $\left|\vec{E}_0\right|$ ثابتة واستفدنا من التكامل المعروف:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\, dx = \pi$$

فإننا نحصل على النتيجة الهامة التالية:

$$C_n^{(t)*}\, C_n^{(t)} = \frac{4\,\pi^2}{h^2} \left(\vec{E}_0 .\ \vec{M}_{n\ell}\right)^2 t \cong \frac{4\,\pi^2}{h^2} (E_0)^2 (M_{n\ell})^2\, t \qquad (٦٧)$$

وضعنا المساوة الأخيرة هنا لأن اتجاه $\vec{E}_0$ في الاشعاع غير المستقطب غير ثابت بل هو يدور، وحساب القيمة المتوسطة يؤدي إلى المساوة الأخيرة. يمثل $C_n^{(t)*}\, C_n^{(t)}$ احتمال وجود الجزيء في الحالة $\psi_n^{(0)}$ في اللحظة t. هناك علاقة تربط بين سعة الحقل الكهربائي E_0 في الأمواج الكهرطيسية وبين كثافة الطاقة (أي الطاقة في واحدة الحجم في الفضاء) التي تنشرها هذه الأمواج. هذه العلاقة هي:

$$\rho = \frac{6}{4\,\pi} \left(\vec{E}_0\right)^2 \qquad (٦٨)$$

حيث ρ كثافة الطاقة في واحدة الحجم من الفضاء. نحسب $\left(\vec{E}_0\right)^2$ من هذه العلاقة ونعوضها في (٦٧) فنحصل على العلاقة التالية:

$$C_n^{(t)*}\, C_n^{(t)} = \frac{8\,\pi^3}{3\,h^2} (M_{n\ell})^2\, \rho .\ t \qquad (٦٩)$$

إن معدل تغير حالة الجزيء تحت تأثير الأمواج الكهرطيسية يساوي مشتق المقدار السابق بالنسبة للزمن، أي:

$$\frac{d}{dt} C_n^{(\ell)*} C_n^{(\ell)} = \frac{8\pi^3}{3h^2} (M_{n\ell})^2 \rho = B_{\ell n}. \rho \qquad (٧٠)$$

يدعى المقدار B_{1n}

$$B_{\ell n} = \frac{8\pi^3}{3h^2} (M_{n\ell})^2 \qquad (٧١)$$

معامل الامتصاص المتحرض لاينشتاين Einstein's coffecient of induced absorption . هكذا نرى أن معدل (أو سرعة) انتقال الجزئ من الحالة $\psi_\ell^{(0)}$ إلى الحالة $\psi_n^{(0)}$ تتعلق بعزم الانتقال $M_{n\ell}$ وبكثافة الطاقة ρ المحمولة مع الأمواج الكهرطيسية.

مقارنة النظرية مع نتائج القياسات:

يخضع امتصاص المادة للاشعاع إلى قانون بير-لامبيرت الذي يكتب، بشكل تفاضلي على النحو التالي:

$$- dI = \varepsilon (\upsilon) I C dl \qquad (٧٢)$$

حيث dI- هو تناقص شدة الاشعاع الذي يجتاز المادة خلال المسافة dl، و C هي تركيز المادة التي تمتص الاشعاع، وتقدر بالمول/ليتر عادة، أما $\varepsilon (\upsilon)$ فهو عامل الإمتصاص وتتعلق قيمته بتواتر الاشعاع υ. واضح من العلاقة (٧٢) أن تناقص شدة الاشعاع، dI - ، يتناسب مع شدة الاشعاع I عند مكان الامتصاص ومع التركيز، أي عدد الجزيئات في واحدة الحجم. يؤدي تكامل العلاقة (٧٢) إلى ما يلي:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon (\upsilon). C. \ell$$

حيث I_0 شدة الاشعاع الوارد و I شدة الاشعاع على المسافة ℓ داخل المادة. يدعى المقدار $\ln (I_0 / I)$ عادة الامتصاصية. عندما يكون التركيز C مساوياً إلى مول/ليتر وطول مسار الاشعاع ℓ مساوياً إلى الواحد (١ سم) يكون $\varepsilon(\upsilon) = \ln (I_0/I)$، لذلك يدعى عامل الامتصاص $\varepsilon(\upsilon)$ الامتصاصية المولية. لدينا:

$$\varepsilon(\upsilon) = \frac{1}{C\ell} \ln \frac{I_0}{I} \quad , \quad cm^{-1} . mol^{-1} . liter \qquad (٧٣)$$

تقاس شدة الخط الامتصاصي (أو شدة عصابة الامتصاص) عن طريق قياس $\varepsilon(\upsilon)$ في منطقة الامتصاص ثم حساب ما يسمى عامل الامتاص التكاملي A:

$$A = \int \varepsilon(\upsilon)\, d\upsilon = \frac{1}{C\ell} \int \left(\ln \frac{I_0}{I}\right) d\upsilon , \qquad (٧٤)$$
$$s^{-1} . cm^{-1} . mol^{-1} . liter$$

يحسب التكامل السابق عادة من المساحة التي يحددها الخط الطيفي الممثل لتحولات الامتصاصية $\ln (I_0 / I)$ بتابعية υ.

لربط العلاقات التجريبية السابقة بالنظرية نلاحظ ما يلي: لقد وجدنا أن سرعة انتقال الجزئ من الحالة ℓ إلى الحالة n يساوي إلى $B_{\ell n} . \rho$. يساوي هذا المقدار إحتمال انتقال الجزيئات من الحالة ℓ إلى الحالة n. إذا كان عدد الجزيئات (الحقيقية) في واحدة الحجم هو N فإن عدد الجزيئات التي تنتقل من الحالة ℓ إلى الحالة n في واحدة الزمن يساوي إلى الجداء:

$$B_{\ell n} . \rho . N$$

كل جزئ من هذه الجزيئات يمتص طاقة قدرها $h\upsilon$. هذا يعني أن معدل نقصان طاقة الاشعاع الداخل في المادة هو :

$$-\frac{dI}{d\ell} = B_{\ell n} .\ \rho .\ N \times h\,\upsilon_{\ell n} \qquad (٧٥)$$

إن شدة الاشعاع I تساوي كثافة الطاقة التي تجتاز مقطعاً قدره ١ سم٢ في الثانية داخل المادة، لذلك نكتب :

$$I = c\,\rho \qquad (٧٦)$$

حيث c سرعة انتقال الاشعاع داخل المادة و ρ كثافة الاشعاع (الطاقة في واحدة الحجم). نعوض عن ρ من (٧٦) في (٧٥) فنجد :

$$-\frac{dI}{d\ell} = B_{\ell n} .\left(\frac{I}{c}\right) .\ N \times h\,\upsilon_{\ell n} \qquad (٧٧)$$

نحسب الآن N بتابعية التركيز المولي للمادة :

$$N = \frac{N_0 C}{1000}\ \text{molecule / cm}^3$$

حيث N_0 عدد أفوكادرو و C التركيز مول/ ليتر. نعوض N في (٧٧) فنحصل على :

$$-\frac{dI}{d\ell} = B_{\ell n} .\left(\frac{I}{c}\right) .\ \frac{N_0 C}{1000} \times h\,\upsilon_{\ell n} \qquad (٧٩)$$

افترضنا هنا أن جميع الجزيئات N هي في نفس الحالة الابتدائية قبل امتصاص الاشعاع. إذا قارنا الآن العلاقة السابقة مع قانون بير-لامبيرت بشكله التفاضلي (٧٢) نرى أن :

$$\varepsilon\left(\upsilon_{\ell n}\right) = B_{\ell n} \cdot \frac{N_0\, h\, \upsilon_{\ell n}}{1000\, c} \qquad (٨٠)$$

حيث c هنا سرعة الاشعاع في المادة . هذه العلاقة ليست دقيقة في الواقع وسبب ذلك هو أننا، عند اشتقاق العلاقات النظرية كاملنا على جميع التواترات الممكنة، لهذا يجب أن نستبدل $\varepsilon\,(\upsilon_{v\varepsilon})$ في العلاقة السابقة بعامل الامتصاص التكاملي:

$$A = B_{\ell n} \cdot \frac{N_0\, \hbar\, \upsilon_{\ell n}}{1000\, c}$$

نعوض الآن $B_{\ell n}$ من (٧١) فنحصل على العلاقة الهامة التالية:

(٨١)

$$A = \frac{8\,\pi^3}{3\,h}\,\frac{N_0}{1000\,c}\;\upsilon_{\ell n}\,(M_{\ell n})^2 = 25.06\times 10^{37}\;\upsilon_{\ell n}\times M_{n\ell}^2$$

$$(s^{-1}.cm^{-1}.mol^{-1}.liter)$$

حيث N_0 عدد افوكادرو وc سرعة انتقال الاشعاع داخل المادة و h ثابتة بلانك و$M_{n\ell}$عزم الانتقال. تفيد العلاقة السابقة في حالتين: إذا كان حساب $M_{n\ell}$ ممكناً، يمكن حساب عامل الامتصاص التكاملي أما إذا كان حساب$M_{n\ell}$ غير ممكن، فيمكن حساب $M_{n\ell}$من العلاقة السابقة عن طريق قياس A تجريبياً (باستخدام العلاقة ٧٤). تساعد معرفة عزم الانتقال$M_{n\ell}$ في استنتاج بعض المعلومات عن حالتي الجزئ اللتين حصل الانتقال بينهما. تفيد هذه العلاقة في معرفة الخصائص البنيوية للجزئ.

قواعد الانتقاء وشدة الامتصاص:

يتعلق امتصاص الجزيئات للاشعاع بمربع عزم الانتقال. إن عزم الانتقال من الحالة ψ_ℓ إلى الحالة ψ_n يساوي، كما رأينا سابقاً، إلى:

$$\vec{M}_{\ell n} = \int \psi_\ell^{(0)*} \, \vec{\mu}_{e\ell} \, \psi_n^{(0)} \, dv \qquad (82)$$

حيث $\vec{\mu}_{e\ell}$ عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزئ. إذا كان التكامل معدوماً لا يحصل الامتصاص للأشعة. يمكن التنبؤ عما إذا كان التكامل معدوماً أم لا، استناداً إلى الخصائص التناظرية للتابعين $\psi_\ell^{(0)}$ و $\psi_n^{(0)}$ وخصائص العزم $\vec{\mu}_{e\ell}$. تؤدي دراسة هذه الخصائص إلى استنتاج قواعد تبين متى يكون $\vec{M}_{\ell n}$ معدوماً. تدعى هذه القواعد، قواعد الانتقاء. تختلف هذه القواعد باختلاف توابع الموجة. سنرى بعض هذه القواعد عند دراستنا للطيوف الاهتزازية والدورانية.

لقد افترضنا في دراستنا السابقة أن الجزيئات موجودة جميعها في الحالة $\psi_\ell^{(0)}$ قبل حصول الانتقال. لكن الجزيئات في الواقع لا توجد جميعها في نفس مستوى الطاقة، لا سيما إذا كان الأمر يتعلق بالحركة الدورانية والحركة الاهتزازية للجزئ. هناك توزع للجزيئات على بعض مستويات الطاقة، لا سيما المستويات الدنيا. يخضع هذا التوزع إلى قانون يدعى قانون بولتزمان. يكتب هذا القانون على الشكل التالي:

$$N_n = \frac{N.\, g_n}{Z} \, e^{-E_n/KT} \qquad (83)$$

حيث N عدد الجزيئات في الجملة المدروسة و E_n مستوى الطاقة و N_n عدد الجزيئات التي لها طاقة تساوي E_n في درجة الحرارة T. g_n هو مقدار تعدد

المستوى E_n، و K ثابتة بولتزمان. أما Z فهو تابع يدعى تابع التجزئة partition function، وهو يعطى بالعلاقة التالية:

$$Z = \sum_{n} e^{-E_n/KT} \qquad (٨٤)$$

يمكننا أن نستنتج من العلاقة (٨٣) أن نسبة عدد الجزيئات في مستوى ما n مثلاً إلى عدد الجزيئات في المستوى الأدنى (حالة الاستقرار) ℓ تساوي إلى:

$$\frac{N_n}{N_\ell} = \frac{g_n}{g_\ell} e^{-(E_n - E_\ell)/KT} \qquad (٨٥)$$

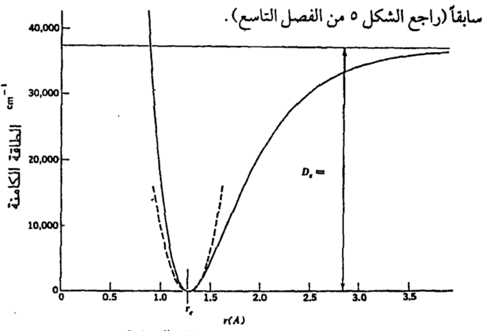
إن المقدار $(E_n - E_\ell)$ موجب لهذا فإن النسبة N_n / N_ℓ تتناقص كلما كبر الفرق بين مستويي الطاقة، بينما هي تزداد كلما كان الفرق بين مستويي الطاقة أصغر. تصبح هذه النسبة مساوية للواحد عندما يكون $E_n = E_\ell$ (هذه حالة مستوي متعدد).

إن الجزيئات الموجودة في مستويات الطاقة الأعلى تتحرض على الهبوط إلى المستويات الأدنى عند تعرضها للاشعاع. إذا كان عدد الجزيئات في المستويين ℓ وn متساوياً، يكون معدل انتقال الجزيئات من ℓ إلى n مساوياً لمعدل الانتقال من n إلى ℓ، أي يحصل في هذه الحالة امتصاص للأشعة بقدر اصدارها، وتكون المحصلة معدومة. هذا يعني أن شدة امتصاص الاشعاع تتعلق بالفرق بين أعداد الجزيئات في المستويات التي يحصل انتقال فيما بينها. إذا كان عدد الجزيئات في المستوى الأدنى ℓ أكبر من عدد الجزيئات في المستوي الأعلى n يحصل امتصاص للأشعة، ويظهر في الطيف خط طيفي تتناسب شدته مع الفرق بين معدل الانتقال من المستوي ℓ إلى المستوي n والانتقال من n إلى ℓ.

نلخص ما سبق على النحو التالي : يكون احتمال امتصاص الاشعاع من قبل الجزيئات غير معدوم عندما يكون عزم الانتقال $\vec{M}_{\ell n}$ غير معدوم، ويكون هذا الاحتمال كبيراً عندما تكون قيمة $\Delta E = E_n - E_\ell$ مساوية إلى طاقة الفوتون $h\upsilon$. أما شدة الامتصاص (شدة الخط الطيفي) فتتعلق بتوزع الجزيئات على مستويات الطاقة في درجة حرارة التجربة.

طيف الحركة الاهتزازية للجزيئات ثنائية الذرة:

سندرس فيما يلي طيف الحركة الاهتزازية لجزئ ثنائي الذرة، لنفرض أن كتلة الذرة الأولى في الجزئ هي m_1 وكتلة الذرة الثانية m_2 والمسافة بينهما هي r. تتغير قيمة r أثناء الاهتزاز بشكل دوري مما يؤدي إلى تغير الطاقة الالكترونية بشكل دوري أيضاً. تتعلق الطاقة الالكترونية للجزئ بقيمة r، ويبين المنحني في الشكل (٣) هذه العلاقة. يشبه هذا المنحني منحني تغيرات طاقة جزئ H_2^+ الذي مر معنا سابقاً (راجع الشكل ٥ من الفصل التاسع).



الشكل (٣) : منحني تغير طاقة جزئ ثنائي الذرة بتابعية r

يمكن استناداً إلى تقريب بورن-أوبنهايمر كتابة معادلة الموجة للحركة الاهتزازية لجزئ ثنائي الذرة على الشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}\nabla_1^2+\frac{1}{m_2}\nabla_2^2\right)+V(r)\right]\psi=\varepsilon\psi \qquad (٨٦)$$

حيث V (r) الطاقة الالكترونية في الجزئ. أما ε فهي الطاقة الكلية، الالكترونية والاهتزازية، للجزئ. يمكن تبسيط المعادلة السابقة. فلقد بيّنا عند دراستنا لذرة الهيدروجين أن حركة جملة جسيمين بالنسبة إلى مركز ثقلهما تكافئ حركة كتلة وحيدة تساوي الكتلة المختزلة بالنسبة إلى نقطة تبعد عنها مسافة r. هذا يسمح بأن نكتب العلاقة (٨٦) على الشكل التالي:

$$\left[-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+V(r)\right]\psi(r)=\varepsilon\,\psi(r) \qquad (٨٧)$$

حيث μ الكتلة المختزلة للجزئ، أي:

$$\mu=\frac{m_1 . m_2}{m_1+m_2} \qquad (٨٨)$$

إن الطاقة الالكترونية V(r) تابعة للمسافة بين الذرتين في الجزئ ونحصل عليها من حل معادلة شرودنغر لحركة الالكترونات مع اعتبار r كوسيط. يوجد لمعادلة شرودنغر التي تصف حركة الالكترونات حلول كثيرة تقابل حالات الاستقرار أو شبه الاستقرار للجزئ، وكل حل منها يقابل تابعا للطاقة V(r). يمكن أن نرمز لهذه التوابع بـ V_1 (r) وV_2 (r) . . . يمثل V_1 (r) كيف تتغير الطاقة

الالكترونية في حالة الاستقرار بتابعية r ، كما في الشكل (٣)، ويمثل V_2 (r) كيف تتغير الطاقة الالكترونية في حالة التهيج الأولى، وهكذا. يمكن تعويض كل تابع من التوابع V_n (r) في (٨٧) وحل المعادلة الناتجة. يؤدي حل المعادلة في هذه الحالة إلى عدد من الحلول يقابلها عدد من مستويات الطاقة الكلية ε. هذا يعني أن كل حالة الكترونية معينة يقابلها عدد من الحالات الاهتزازية للجزئ.

تعود المسألة إذن إلى معرفة أشكال التوابع V (r) وتعويض كل واحد منها في (٨٧) ثم حل المعادلة الناتجة. لنفتش الان عن حلول (٨٧) المقابلة لـ V_1 (r) أي المقابلة لحالة الاستقرار الالكترونية. علينا أولاً أن نبدأ بايجاد معادلة الخط البياني الممثل للتحولات V_1 مع r مثل الخط البياني المبين على الشكل (٣). لا توجد في الواقع معادلة بسيطة لهذا الخط، ولكن يمكن تمثيله بمعادلة تقريبية تدعى معادلة مورس وهي:

$$V(r) = D_e\left[1 - e^{-a(r - r_e)}\right]^2 \qquad (٨٩)$$

حيث r_e هي قيمة r عند وضع توازن الجزئ، و D_e هي عمق المنحني الممثل لتحولات V، وهو يساوي طاقة الارتباط بين الذرتين. أما a فهي ثابتة تنتقى قيمتها بحيث نحصل على أفضل تمثيل للمنحني V (r) ، وهي تختلف من جزئ لآخر، مثلها مثل D_e.

على الرغم من كون معادلة مورس تقريبية فإن ادخالها في المعادلة (٨٧) يؤدي إلى معادلة معقدة نسبياً. ولكن يمكن تبسيط الأمور أكثر من ذلك على النحو التالي:

تقابل النهاية الصغرى في المنحني V (r) ، الشكل (٣)، حالة التوازن في

الجزئ وذلك من أجل $r = r_e$. نضع الآن : $q = r - r_e$. يمثل المتحول q مقدار انزياح الجزئ عن وضع توازنه. نستطيع الآن أن ننشر V بتابعية q وفقاً لسلسلة ماك لوران، حيث نكتب:

$$V(q) = V_{q=0} + \left(\frac{dV}{dq}\right)_{q=0} . q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{d3}\right)_{q=0} . q^3 + ..$$

(٩٠)

إذا اعتبرنا قيمة الطاقة V عند النقطة $q = 0$ مبدأ للقياس $(V_{q=0} = 0)$ ولاحظنا أيضاً أن قيمة المشتق $(dV/dq)_q = 0$ أي ميل المماس للمنحني عند هذه النقطة هو معدوم، نستطيع أن نكتب العلاقة السابقة على الشكل التالي:

$$V(q) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dq^2}\right)_{q=0} .q^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{d3}\right)_{q=0} . q^3 + .. \quad (٩١)$$

إذا اكتفينا، زيادة على ذلك بالحد الأول من السلسلة السابقة، نكتب كتقريب أولي:

$$V(q) \cong \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dq^2}\right)_{q=0} .q^2 = \frac{1}{2} K. q^2 \quad (٩٢)$$

يمثل التابع (٩٢) قطعاً مكافئاً. ينطبق هذا القطع على الجزء السفلي من المنحني الصحيح لـ V ، كما هو مبين بالخط المنقط على الشكل (٣). هذا يعني أن التابع (٩٢) يعتبر تقريباً مقبولاً فقط عندما تكون تغيرات r (أي q) صغيرة أثناء الحركة الاهتزازية. تدعى الثابتة K في التابع (٩٢) ثابتة القوة. إن سبب هذه التسمية هو أن القوة بين ذرتي الجزئ التي تسبب الحركة الاهتزازية تساوي إلى

$F = - d V / d q$. إذا اشتقينا الآن العلاقة (٩٢) نجد أن :

$$F = - K q \qquad (٩٣)$$

مما يدل على أن القوة F تتناسب مع مقدار انزياح الجزئ عن وضع توازنه ، وثابتة التناسب هي K . تتعلق قيمة K بقوة الرابطة بين الذرتين. تدعى الجزيئات التي ينطبق عليها التقريب (٩٢) والعلاقة (٩٣)، الهزازات التوافقيةHarmonic oscillator وذلك لأن الحركة الاهتزازية فيها تشبه الحركة الاهتزازية لنابض مرن ، وهي حركة توافقية .

إذا عوضنا الان V (q) من (٩٢) في (٨٧) ولاحظنا أن : $d^2 / d r^2 = d^2 / d q^2$ نحصل على معادلة الموجة (معادلة شرودنغر) التالية :

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d q^2} + \frac{1}{2} K q^2 \right] \psi(q) = \varepsilon \psi(q) \qquad (٩٤)$$

تدعى هذه المعادلة : معادلة الموجة للهزازة التوافقية وسنبين فيما يلي الخطوات الرئيسية المتبعة في حلها .

نضرب طرفي (٩٤) بـ $\frac{2\mu}{\hbar^2}$ - ونرتب الحدود فنحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{d^2 \psi}{d q^2} + \left(\alpha - \beta^2 q^2 \right) \psi = 0 \qquad (٩٥)$$

حيث وضعنا هنا :

$$\alpha = \frac{2 \mu \varepsilon}{\hbar^2} \quad , \quad \beta^2 = \frac{\mu K}{\hbar^2} \qquad (٩٦)$$

لحل المعادلة (٩٥) نغير المتحول ، فنضع : $\xi = \sqrt{\beta} . q$ حينئذ يكون :

$$\frac{d^2}{d q^2} = \beta \frac{d^2}{d \xi^2}$$

والمعادلة (٩٥) تأخذ الشكل التالي :

$$\frac{d^2 \psi}{d \xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right) \psi = 0 \qquad (٩٧)$$

إن حل هذه المعادلة هو من الشكل :

$$\psi = u (\xi) e^{-\xi^2/2} \qquad (٩٨)$$

حيث $u(\xi)$ كثيرة حدود بالنسبة لـ ξ. لايجاد $u(\xi)$ نعوض (٩٨) في (٩٧) ونقسم الناتج على : $e^{-\xi^2/2}$ فنحصل على المعادلة التفاضلية التالية :

$$\frac{d^2 u}{d \xi^2} - 2 \xi \frac{d u}{\delta \xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) u = 0 \qquad (٩٩)$$

تدعى هذه المعادلة، معادلة هرميت، وهي لها حلول مقبولة شرط أن يكون المقدار :

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2 v \quad , v = 0, 1, 2, \ldots \qquad (١٠٠)$$

محدداً بالقيم التامة للعدد v. تدعى الحلول u التي تحقق هذا الشرط : كثيرات حدود هرميت من الدرجة v، وهي تشكل مجموعة متعامدة من التوابع. يرمز إلى كثيرات حدود هرميت عادة بالرمز $H_v(\xi)$. إذا عوضنا $H_v(\xi)$ في (٩٨) نحصل على حلول معادلة الموجة للهزازة التوافقية. يبين الجدول (٢) بعض هذه الحلول المنظمة.

الجدول (٢) بعض حلول معادلة الموجة للهزازة التوافقية

v	حلول معادلة الموجة للهزازة التوافقية ψ
0	$(\beta / \pi)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}\beta q^2}$
1	$(\beta / \pi)^{1/4}\sqrt{2\beta}\ q\, e^{-\frac{1}{2}\beta q^2}$
2	$(\beta / \pi)^{1/4}(1 / \sqrt{2})\,(2\beta q^2 - 1)\, e^{-\frac{1}{2}\beta q^2}$
3	$(\beta / \pi)^{1/4}(\sqrt{\beta / 3})\,(2\beta^{3/2}.\, q^3 - \beta^{1/2} q)\, e^{-\frac{1}{2}\beta q^2}$
4	$(\beta / \pi)^{1/4}(1/\sqrt{6})\,(4\beta^2 q^4 - 12\beta q^2 + 3)\, e^{-\frac{1}{2}\beta q^2}$

يمكن استنتاج مستويات طاقة الهزازة التوافقية من الشرط المبين في العلاقة (١٠٠) ومن العلاقة (٩٦)، حيث نجد:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad (١٠١)$$

$$v = 0, 1, 2, ..$$

نرى من العلاقة السابقة أن طاقة الحركة الاهتزازية مكممة. كما أن المستوي الأدنى من الطاقة المقابل إلى $v = 0$، هو غير معدوم. هذا يعني أن الحركة الاهتزازية لا تقف حتى في درجة الصفر المطلق، وهذه النتيجة لم تكن معروفة

قبل ظهور ميكانيك الكم.

تكتب مستويات الطاقة على الشكل التالي:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\,\upsilon \qquad (١٠٢)$$

حيث وضعنا هنا:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad (١٠٣)$$

يدعى υ التواتر الأساسي للهزازة التوافقية. يتعلق هذا التواتر بالكتلة المختزلة μ وثابتة القوة K.

لقد جرت العادة في علم الأطياف على تقدير الطاقة ε_v بواحدة هي مقلوب السنتمتر، أي cm^{-1}. للحصول على قيمة ε_v بهذه الواحدة، نقسم طرفي (١٠٢) على hc:

$$\frac{\varepsilon_v}{c} = \bar{\varepsilon}_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\frac{h\,\upsilon}{h\,c} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\upsilon} \quad , cm^{-1}. \qquad (١٠٤)$$

حيث وضعنا:

$$\bar{\upsilon} = \frac{\upsilon}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad , \quad cm^{-1} \qquad (١٠٥)$$

يدعى المقدار $\bar{\upsilon}$ عدد الموجة. إن الرمز $\bar{\varepsilon}_v$ يعني أن الطاقة مقدرة بـ cm^{-1}.

لنحسب الآن الفرق بين مستويين متتاليين من مستويات الطاقة، أي:

$$\Delta\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{v+1} - \bar{\varepsilon}_v = \left[(v+1) + \frac{1}{2} - (v + \frac{1}{2})\right]\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon} \qquad (١٠٦)$$

تدل هذه النتيجة على أن المسافة بين مستويين متعاقبين لا تتعلق بقيمة العدد

الكوانتي الاهتزازي v ، بل هي ثابتة وتساوي إلى التواتر الأساسي $\bar{\upsilon}$ ، للهزازة التوافقية. ينتج من ذلك أن انتقال الجزئ المهتز من مستوي اهتزازي إلى مستوي يليه يتطلب امتصاص (أو اصدار) طاقة كهرطيسية تساوي إلى $\bar{\upsilon}$ (cm^{-1}). وبالفعل يظهر في طيف امتصاص الجزئ خط امتصاص تواتره يساوي إلى $\bar{\upsilon}$. يقع هذا الخط في منطقة الأشعة تحت الحمراء عادة.

قواعد الانتقاء في الهزازة التوافقية:

يمكن استنتاج قواعد الانتقاء من حساب عزم الانتقال. لننظر إذن في امكانية الانتقال من مستوي أول، تابع موجته ψ_1, ($v = v_1$) إلى مستو ثان تابع موجته ψ_2, ($v = v_2$) . إن عزم الانتقال يساوي في هذه الحالة إلى:

$$\vec{M} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \, \vec{\mu}_{el} \, \psi_1 \, dq \qquad (١٠٦)$$

لننظر أولاً في مركبة $\vec{M}$ على المحور $\overrightarrow{ox}$ أي:

$$M_x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \left(\mu_{el}\right)_x \psi_1 \, dq \qquad (١٠٧)$$

حيث $(\mu_{el})_x$ مركبة عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزئ. تتعلق قيمة $(\mu_{el})_x$ بطول الرابطة وهي تتغير أثناء الاهتزاز بسبب تغير المسافة بين الذرتين. لنرمز بـ μ_0 إلى قيمة $(\mu_{el})_x$ عند توازن الجزئ، أي عندما يكون $r = r_e$, ($q = r - r_e = 0$). إذا تغير طول الرابطة أثناء الاهتزاز عن القيمة r_e، نستطيع أن نحسب قيمة $(\mu_{el})_x$ بتابعية q وذلك بواسطة نشر $(\mu_{el})_x$ وفق سلسلة ماك لوران:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} . \, q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right)_{q=0} . \, q^2 + .. \qquad (١٠٨)$$

حيث ترمز μ إلى قيمة $(\mu_{el})_x$ و μ_0 هي عزم ثنائي القطب عند التوازن $(q = 0)$. يمثل الحد الثاني في العلاقة السابقة مقدار تغير μ الناتج عن تغير طول الرابطة بمقدار q. إذا أهملنا الحدود من المرتبة الأعلى، وعوضنا (١٠٨) في (١٠٧) نحصل على التكامل التالي:

$$M_x = \int \psi_2^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \cdot q\right] \psi_1 \, dq$$

أو:

$$M_x = \int \psi_2^* \mu_0 \psi_1 \, dq + \int \psi_2^* \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \cdot q \cdot \psi_1 \, dq \qquad (١٠٩)$$

إن التكامل الأول في العلاقة السابقة معدوم لأن μ_0 مقدار ثابت ولأن توابع الموجة متعامدة فيما بينها. هذا يعني أنه حتى يكون $M_x \neq 0$ (أي حتى يكون هناك انتقال من المستوي الأول إلى المستوي الثاني) يجب أن يتحقق شرطان بآن واحد أولهما: هو أن يكون المقدار التالي مختلفاً عن الصفر:

$$\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \neq 0 \qquad (١١٠)$$

هذا الشرط لا يتحقق في الجزيئات متناظرة الذرات، مثل H_2، Cl_2، O_2 . . .، لأن عزم القطب فيها معدوم دائماً مهما كان طول الرابطة. ينتج من ذلك أن هذه الجزيئات ليس لها طيف امتصاص اهتزازي في منطقة الأشعة تحت الحمراء. أما الجزيئات اللامتناظرة مثل $HC\ell$ و CO، فلها طيف اهتزازي، أي أنها تمتص

الأشعة تحت الحمراء ويحصل فيها انتقالات بين مستويات طاقة الحركة الاهتزازية تحت تأثير هذه الأشعة.

الشرط الآخر الذي يجب أن يتوافر كي يكون $M_x \neq 0$ يتعلق بالخصائص التناظرية لتابعي الموجة ψ_1 و ψ_2. إذا نظرنا في الجدول (٢) نرى أن توابع الموجة ذات الدرجة الفردية، أي المقابلة لقيمة فردية للعدد الكوانتي v ($v = 1 , 3 , 5, ...$) تغير اشارتها عندما نستبدل q بـ q - بينما التوابع ذات الدرجة الزوجية ($v = 0, 2, 4, ..$) لا تغير اشارتها عند استبدال q بـ q -. إن جداء تابعين أحدهما فردي والآخر زوجي هو تابع فردي، لكن جداء تابعين من نفس النوع (فرديين أو زوجيين) هو تابع زوجي دائماً. أضف إلى ذلك أن تكامل أي تابع فردي بين ∞ - و∞ + هو معدوم. نلاحظ أخيراً أن عزم ثنائي القطب الكهربائي μ هو فردي، والمقدار $(d\mu / dq)$ له نفس خصائص μ التناظرية. ينتج من كل ما سبق أن الجداء الموجود تحت اشارة التكامل الثاني في العلاقة (١٠٩) يكون زوجياً (والتكامل يكون غير معدوم) فقط عندما يكون أحد التابعين ψ_1 أو ψ_2 فردياً والآخر زوجياً. فالانتقال يحصل إذن بين مستوي ذي تابع فردي ومستوي ذي تابع زوجي. أضف إلى ذلك أن حساب التكامل الثاني في العلاقة (١٠٩) يبين أن هذا التكامل يكون معدوماً إلا من أجل $v_2 = v_1 \pm 1$. أي أن الانتقال يحصل فقط من مستوٍ إلى الذي بجواره. هذان المستويان أحدهما فردي والآخر زرجي. هذا يعني أن الانتقالات الممكنة في الهزازة التوافقية تحصل بين المستويات التي تحقق أرقامها العلاقة التالية

$$\Delta v = v_2 - v_1 = \pm 1 \qquad (111)$$

يلاحظ في الطيف الاهتزازي للجزيئات التي تشبه الهزازة التوافقية خط طيفي واحد تواتره هو $\bar{\upsilon}$ (العلاقة ١٠٦). تتعلق قيمة $\bar{\upsilon}$ كما هو واضح من العلاقة (١٠٥)، بثابتة القوة K، أي بقوة الرابطة، وبالكتلة المختزلة μ. هناك كثير من الزمر الوظيفية مثل $-H-O$ و $>C=O$ و $-N=O$ و $\geq C-H$، التي تشبه إلى حد ما الهزازة التوافقية ولها خط امتصاص طيفي مميز في منطقة الأشعة تحت الحمراء. يمكن التعرف على وجود الزمرة الوظيفية عادة من معرفة قيمة $\bar{\upsilon}$ في طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المدروس.

اللاتوافقية في الحركة الاهتزازية:

تبين دراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء أن المسافة بين متسويات طاقة الحركة الاهتزازية ليست ثابتة كما في الهزازة التوافقية، بل هي تتناقص في الحالة العامة، مع زيادة العدد الكوانتي v . يستدل على ذلك من وجود خط امتصاصي عريض نسبياً في طيف الأشعة تحت الحمراء ووجود مدروجات، أي خطوط طيفية (ذات شدة ضعيفة عادة) ناتجة عن انتقالات غير الانتقال الرئيسي $(\Delta v = \pm 1)$.

يقال في هذه الحالة أن الحركة الاهتزازية لا توافقية. يمكن ادخال أثر اللاتوافقية في دراسة الحركة الاهتزازية لجزئ ثنائي الذرة استناداً إلى العلاقة (٩١). علينا هنا أن لا نكتفي بالحد الأول من الطرف الثاني في هذه العلاقة، كما فعلنا في الهزازة التوافقية. بل يجب اضافة الحد الثاني على الأقل. يمكن حساب قيمة $(d^3 V/d q^3)_{q=0}$ من معادلة مورس مثلاً (العلاقة ٨٩)، ثم تعويضها في (٩١) للحصول على $V(q)$. نعوض $V(q)$ بعد ذلك في معادلة الموجة (٨٧) ونوجد حلول المعادلة الناتجة. لن ندخل هنا في التفصيلات الرياضية، بل نكتفي بذكر النتائج.

إن مستويات طاقة الهزازة اللاتوافقية الناتجة تكتب على الشكل التالي :

$$\bar{\varepsilon}_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad , \quad (cm^{-1}) \qquad (١١٢)$$

حيث وضعنا هنا ω_e عوضاً عن $\bar{\upsilon}$ التي تساوي المقدار: $\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

للتمييز بين الحركة التوافقية واللاتوافقية، يدعى المقدار : $(\omega_e \chi_e)$ ثابتة اللاتوافقية (anharmonicity constant)

إن قيمة هذه الثابتة أصغر من ω_e بكثير وهي مقدار موجب. إذا حسبنا الآن فرق الطاقة بين مستويين متتالين نجد :

$$\Delta \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{v+1} - \bar{\varepsilon}_v = \omega_e - 2\,\omega_e \chi_e\,(v+1) \qquad (١١٣)$$

من الواضح من هذه العلاقة أن المسافة بين مستويي طاقة متتالين تتناقص كلما زاد العدد v وهذا هو السبب في كون الخط الطيفي الأساسي خطاً عريضاً. فهو في الواقع مكون من عدة خطوط متقاربة تنشأ عن الانتقالات المبينة في الجدول (٣) :

يتضح من الجدول (٣) أن فرق التواتر بين خطين متتالين يساوي إلى مقدار صغير $2\,\omega_e \chi_e$ ويصعب قياسه عملياً، لهذا تبدو هذه الانتقالات على شكل خط طيفي عريض نسبياً يقابل الخط $\bar{\upsilon}$ في الهزازة التوافقية.

جدول (٣) : تواترات الخطوط الطيفية في الهزازة اللاتوافقية

الفرق بين خطين متتاليين	تواتر الخط الطيفي	$v \rightarrow v+1$
	$\omega_e - 2\,\omega_e\,\chi_e$	$0 \rightarrow 1$
$2\,\omega_e\,\chi_e$		
	$\omega_e - 4\,\omega_e\,\chi_e$	$1 \rightarrow 2$
$2\,\omega_e\,\chi_e$		
	$\omega_e - 6\,\omega_e\,\chi_e$	$2 \rightarrow 3$
	.	.
	.	.
	.	.

يظهر في طيف الهزازة اللاتوافقية أيضاً مدروجات، أي خطوط طيفية ناتجة عن الانتقالات من المستوى $v = 0$ إلى المستويات الأعلى. يُعطى تواتر الخط الطيفي المقابل لمدروج من هذه المدروجات بالعلاقة التالية :

$$\omega = \Delta\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_v - \bar{\varepsilon}_0 = \omega_e \,.\, v - \omega_e\,\chi_e\,v\,(v+1) \qquad (١١٤)$$

يبين الجدول (٤) تواترات المدروجات.

جدول (٤): تواتر المدروجات في الهزازة اللاتوافقية.

الفرق بين تواتر المدروج والذي قبله	تواتر الخط (المدروج)	الخط الطيفي	$0 \rightarrow V$
——	$\omega_e - 2\,\omega_e\,\chi_e$	أساسي	$0 \rightarrow 1$
$\omega_e - 4\,\omega_e\,\chi_e$	$2\,\omega_e - 3 \times 2\,\omega_e\,\chi_e$	مدروج أول	$0 \rightarrow 2$
$\omega_e - 6\,\omega_e\,\chi_e$	$3\,\omega_e - 4 \times 3\,\omega_e\,\chi_e$	مدروج ثاني	$0 \rightarrow 3$
$\omega_e - 8\,\omega_e\,\chi_e$	$4\,\omega_e - 5 \times 4\,\omega_e\,\chi_e$	مدروج ثالث	$0 \rightarrow 4$
$\omega_e - 10\,\omega_e\,\chi_e$	$5\,\omega_e - 6 \times 5\,\omega_e\,\chi_e$	مدروج رابع	$0 \rightarrow 5$
$\omega_e - 12\,\omega_e\,\chi_e$	$6\,\omega_e - 7 \times 6\,\omega_e\,\chi_e$	مدروج خامس	$0 \rightarrow 6$

نرى هنا أن الفرق بين تواتر مدروج وتواتر المدروج الذي قبله يكتب على الشكل التالي:

$$\Delta\,\omega = \omega_e - 2\,v.\,\omega_e\,\chi_e \qquad (١١٥)$$

حيثv هو العدد الكوانتي المقابل للمدروج (انظر في الجدول٤). يستفاد من العلاقة (١١٥) في ايجاد قيمة ω_e وقيمة ثابتة اللاتوافقية $(\omega_e\,\chi_e)$. يرسم خط بياني (خط مستقيم) يمثل تحولات $\Delta\omega$ بتابعية v . إن نقطة تقاطع المستقيم الناتج مع المحور ($\Delta\,\omega$) تحدد لنا قيمة ω_e ، كما أن ميله يساوي إلى $(\omega_e\,\chi_e)$ -2 .

تسمح معرفة ω_e بحساب ثابتة القوة K_e للرابطة في الجزئ وذلك عن طريق العلاقة:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K_e}{\mu}} \qquad (١١٦)$$

عامل الامتصاص التكاملي في طيف الحركة الاهتزازية:

يُعطى عامل الامتصاص التكاملي المقابل لانتقال من مستوى اهتزازي إلى مستوى آخر بالعلاقة العامة (٧٤) التي مرت معنا، أي:

$$A = \int \varepsilon(\upsilon)\, d\upsilon = \frac{1}{C\ell}\int \left(\ln \frac{I_0}{I}\right) d\upsilon$$

حيث C تركيز المادة (مول/ ليتر) في المحلول و ℓ طول المسار الضوئي (سماكة الخلية) بالسنتمتر. جرت العادة في القياسات الطيفية على قياس التواترات بـ cm^{-1}، لذلك نقسم طرفي العلاقة السابقة على سرعة الضوء في وسط المحلول، c، فنحصل على مايلي:

$$\overline{A} = \frac{A}{c} = \frac{1}{c\,C\ell}\int \left(\ln \frac{I_0}{I}\right) d\upsilon \qquad (١١٧)$$

يرتبط عامل الامتصاص التكاملي بعزم الانتقال كما هو مبين في العلاقة (٨١). تكتب هذه العلاقة بعد تقسيم طرفيها على سرعة الضوء c كما يلي:

$$\overline{A} = \frac{8\pi^3}{3h} \times \frac{N_0}{1000\,c}\,\overline{\upsilon}_{ln}\left(M_{n\ell}\right)^2 \qquad (١١٨)$$

حيث $\overline{\upsilon}_{\ell n}$ تواتر الخط الطيفي (بـ cm^{-1}) المقابل للانتقال من المستوى ℓ إلى المستوى n. لقد بينا أيضاً أن عزم الانتقال يحسب بواسطة العلاقة (١٠٩). إن التكامل الأول في العلاقة المذكورة معدوم نظراً لتعامد توابع الموجة، وهذا يسمح

لنا بأن نكتب :

$$\left(M_{n\ell}\right)_x = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} . q\,\psi_\ell\, dq$$

$$\left(M_{n\ell}\right)_x = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \int \psi_n^*\; q\,\psi_\ell\, dq \qquad (119)$$

بما أن عزم الانتقال له نفس منحى عزم ثنائي القطب في الجزئ، وكلاهما ينطبق على q (في الجزئ ثنائي الذرة)، نستطيع أن نكتب في هذه الحالة :

$$M_{n\ell} = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \int \psi_n^*\; q\,\psi_\ell\, dq$$

حيث $M_{n\ell}$ هنا هي طول متجه عزم الانتقال .

نريد الآن أن نحسب $M_{n\ell}$ في الانتقال الأساسي $(n = 1, \ell = 0)$ في الهزازة التوافقية. نحصل على ψ_0 و ψ_1 من الجدول (٢) نعوض في (١٢٠) فنجد مايلي :

$$M_{01} = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} . \sqrt{2\beta}\; \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} q^2 . e^{-\beta q^2} . dq \qquad (121)$$

حيث $\beta = \sqrt{\mu_{red} .\ K} / \hbar$ انظر في (٩٦). μ_{red} هي الكتلة المختزلة للجزئ. [يجب الانتباه إلى ضرورة عدم الخلط بين الكتلة المختزلة μ_{red} وعزم ثنائي القطب الكهربائي μ_{el}]. إذا استعنا الآن بالتكامل المعروف :

$$\int_0^{\infty} x^2\, e^{-ax^2} . dx = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

فإننا نحصل من (١٢١) على العلاقة التالية :

$$M_{01} = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \qquad (١٢٢)$$

إذا عوضنا هذه العلاقة في (١١٨) نحصل على مايلي:

$$\overline{A} = \frac{8\pi^3}{3h} \times \frac{N_0}{1000\,c}\, \overline{\upsilon}_{01} \times \frac{1}{2\beta} \left(\frac{d\mu}{dq}\right)^2_{q=0} \qquad (١٢٣)$$

نضع الآن:

$$\beta = \frac{\sqrt{\mu_{red}.\,K}}{\hbar} = \frac{4\pi^2}{h}.\,\mu_{red}.\,\overline{\upsilon}.\,c \qquad (١٢٤)$$

حيث حسبنا ثابتة القوة K من العلاقة $\overline{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu_{red}}}$ وعوضناها في عبارة β. نعوض (١٢٤) في (١٢٣) فنحصل على العلاقة الهامة التالية:

$$\overline{A} = \frac{\pi N_0}{3\,(1000)\; c^2.\,\mu_{red}} \left(\frac{d\mu}{dq}\right)^2_{q=0} \qquad (١٢٥)$$

حيث N_o عدد افوكادروو c سرعة الأمواج الكهرطيسية في المحلول. يمكن في التطبيقات العملية حساب $\overline{A}$ من الطيف وباستخدام العلاقة (١١٧). إن قيمة التكامل في العلاقة المذكورة تساوي مساحة السطح تحت الخط الطيفي. تحسب هذه المساحة بشكل بياني وتعوض قيمة $\overline{A}$. يساعد تعويض قيمة $\overline{A}$ في (١٢٥) على حساب قيمة $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)^2_{q=0}$:

$$\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} = \pm\sqrt{\frac{3\,c^2\,(1000)\,\mu_{red}.\,\overline{A}}{\pi N_0}} \qquad (١٢٦)$$

تعطي العلاقة (١٢٦) معدل تغير عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزئ ثنائي الذرة عندما يتغير طول الرابطة أثناء الاهتزاز، لكنها لا تعطي طول متجه هذا العزم ولا اشارته. على الرغم من ذلك، إذا اعتبرنا عزم ثنائي القطب يساوي بشكل تقريبي إلى:

$$\mu_{ep} = Q.\, r$$

حيث Q الشحنة على أحد القطبين و r المسافة بينهما، وإذا اعتبرنا أيضاً أن Q لا تتغير أثناء الاهتزاز يكون:

$$\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_e} = \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} = Q \qquad (١٢٧)$$

هذا يعني أن العلاقة (١٢٦) تعطي قيمة تقريبية للشحنة Q . إن معرفة هذه القيمة هامة في الدراسة البنيوية للجزيئات.

الحركات الاهتزازية في الجزيئات متعددة الذرات:

إن الحركة الاهتزازية للذرات في جزئ متعدد الذرات هي حركة معقدة، ولكن يمكن تحليلها إلى عدد من الحركات التوافقية البسيطة تدعى الأنماط الطبيعية للاهتزاز. يختلف عدد هذه الحركات أو الأنماط باختلاف عدد الذرات في الجزئ. لكل نمط من الأنماط الاهتزازية مستويات طاقة خاصة به، لذلك فإن مستويات الطاقة الاهتزازية للجزئ تتكون من مجموعات من المستويات بقدر عدد الأنماط. تتكون الحركة الاهتزازية الطبيعية في نمط معين من حركات متوافقة أو متفقة في الطور، لمختلف ذرات الجزئ. يتطلب وصف هذه الحركة ادخال مفهوم الاحداثيات الطبيعية للذرات: (normal coordinates).إن وصف حركات

مجموعة مكونة من n ذرة في الفضاء يتطلب ثلاث احداثيات لكل ذرة، أي يتطلب 3n احداثية. تدعى هذه الاحداثيات: درجات الحرية وذلك لأنه يمكن تغيير كل منها بصورة مستقلة عن الاحداثيات الاخرى. ليس من الضروري أن تكون الاحداثيات المستخدمة في وصف الجملة احداثيات كارتيزية (أو ديكارتيه) بل يمكن أن تكون احداثيات قطبية، أو غيرها.

عندما ندرس الحركات الاهتزازية ننظر فقط إلى الحركات الداخلية في الجزئ أي الحركات بالنسبة إلى مركز الثقل، لهذا نعتبر مركز ثقل الجزئ ثابتاً في الفضاء. يتعين موضع مركز الثقل بثلاث احداثيات. إن ثبات مركز الثقل يعني أننا أنقصنا عدد درجات الحرية بمقدار ثلاث درجات. إن عدد درجات الحرية الباقية (3 - 3 n) يصف لنا حركات الذرات بالنسبة إلى مركز الثقل. بعض هذه الحركات اهتزازي وبعضها دوراني حول مركز الثقل. يمكن تحليل الحركة الدورانية للجزئ حول مركز ثقله إلى ثلاث حركات دورانية، احداها حول المحور $\overrightarrow{ox}$ والثانية حول المحور $\overrightarrow{oy}$ والثالثة حول المحور $\overrightarrow{oz}$. تتقاطع هذه المحاور في مركز الثقل الذي نعتبره مبدأ للاحداثيات. كل حركة دورانية من هذه الحركات الثلاث تقابل درجة حرية. هذا يعني أن عدد درجات الحرية التي تصف الحركات الاهتزازية في الجزئ هو (6 - 3 n) درجة. إذا كان الجزئ مستقيماً أي تقع جميع ذراته على محور واحد، $\overrightarrow{oz}$ مثلاً، يكون عزم قصوره الذاتي حول هذا المحور معدوم، وطاقة حركته الدورانية حول هذا المحور تكون معدومة، وبالتالي يمكن اهمال هذه الحركة. هذا يجعل الحركة الدورانية للجزئ المستقيم ذات مركبتين فقط، حركة حول $\overrightarrow{ox}$ وحركة حول $\overrightarrow{oy}$ يقابلهما درجتان للحرية. هذا يعني أن عدد درجات الحرية للحركة الاهتزازية في الجزئ المستقيم هو (5 - 3 n) عوضاً عن(6 - 3 n).

يساوي عدد الأنماط الطبيعية للحركة الاهتزازية عدد درجات الحرية الباقية، أي (3 n - 6) أو (3 n - 5) ، هذا يعني أنه يلزم لوصف الحركات الاهتزازية في الجزئ (3 n - 6) أو (3 n - 5) احداثية من احداثيات الذرات. لنرمز إلى هذه الاحداثيات بـ $x_1, x_2, x_3, ..., x_m$ حيث m تساوي(3 n - 6) أو (3 n - 5) .

إن الطاقة الكامنة في الحركةالاهتزازية تابع لهذه الاحداثيات. يمكن أن ننشر الطاقة الكامنة V بسلسلة ماك لوران كما يلي: لتكن $x_1^0, x_2^0, x_3^0, ..., x_m^0$ قيم الاحداثيات عند التوازن وليكن $q_i = x_i - x_i^0$ مقدار الانزياح عن وضع التوازن. يمكن نشر الطاقة الكامنة بتابعية المتغيرات q_i كما يلي:

$$V = V_{q_i=0} + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 . q_i + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + .. \quad (١٢٨)$$

إذا اعتبرنا قيمة الطاقة عند توازن الجزئ، $V_{q_i=0}$ مبدأ لقياس الطاقة، ولاحظنا أيضاً أن المشتقات الأولى عند التوازن تساوي الصفر، تأخذ العلاقة السابقة الشكل التالي:

$$V = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + .. \quad (١٢٩)$$

يتضح من هذه العلاقة أن هناك حدوداً فيها جداءات من المتغيرات مثل $q_i q_j$ ($i \neq j$)، إن وجود مثل هذه الجداءات يجعل حل معادلة شرودنغر (معادلة الموجة) للحركة الاهتزازية للجزئ في غاية الصعوبة. سبب ذلك أنه لا يمكن فصل المتحولات، ولا يمكن تجزئة المعادلة إلى معادلات، كل منها بمتحول واحد. نلجأ هنا إلى تغيير المتحولات q_i أو (x_i)، ونفتش عن متحولات Q_i من شأنها أن تجعل

نشر V لا يحوي سوى حدوداً مربعة، أي تجعل التابع V يكتب على الشكل التالي:

$$V = \sum \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 + ..$$

أو:

$$V \cong \frac{1}{2} \sum \lambda_i Q_i^2 \qquad (١٣٠)$$

تدعى المتحولات Q_i التي لها هذه الخاصة: الاحداثيات الطبيعية. هذه الاحداثيات هي تراكيب خطية من الاحداثيات الكارتيزية x_i أو q_i. يمكن كتابة العلاقة بين الاحداثيات الطبيعية والاحداثيات الكارتيزية بشكل متريسي على النحو التالي:

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ . \\ . \\ . \\ Q_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} \cdots & r_{1m} \\ r_{21} & r_{22} \cdots & r_{2m} \\ . & & \\ . & & \\ . & & \\ r_{m1} & r_{m2} \cdots & r_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ . \\ . \\ . \\ q_m \end{bmatrix} \qquad (١٣١)$$

أو بشكل مختصر:

$$[Q] = [R]\,[q] \qquad (١٣٢)$$

تعود المسألة هنا إلى ايجاد عناصر المتريس R. هذا العمل ليس سهلاً وهو يتطلب عمليات رياضية طويلة. لقد وضع ويلسون طريقة لمعالجة هذه المسألة

E. B. Wilson: Journal of chemical physics 9, 76 (1941) لكننا لن نخوض هنا في تفصيلاتها، يستطيع القارئ العودة إلى المرجع المذكور للاطلاع على التفصيلات. سنفترض فيما يلي أن الاحداثيات الطبيعية معلومة. يكتب الهاملتوني في الاحداثيات الطبيعية كما يلي:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{m}\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\lambda_i Q_i^2 \qquad (١٣٣)$$

إذا عوضنا H في معادلة شرودنغر نحصل على معادلة الموجة للحركة الاهتزازية للجزيء بالاحداثيات الطبيعية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i}\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2}\sum_{i}\lambda_i Q_i^2\right]\psi(Q) = \varepsilon\,\psi(Q) \qquad (١٣٤)$$

يمكن ايجاد حلول لهذه المعادلة بطريقة فصل المتحولات، نضع:

$$\psi = \psi_1(Q_1)\cdot\psi_2(Q_2)\cdot\psi_3\cdot(Q_3)\ldots\psi_m(Q_m) \qquad (١٣٥)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \ldots + \varepsilon_m \qquad (١٣٦)$$

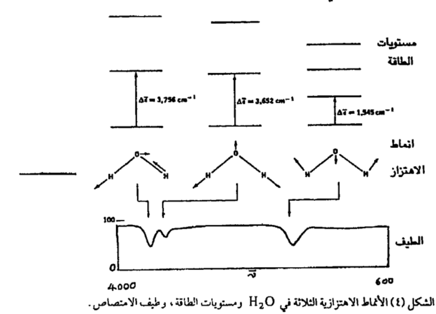
إذا عوضنا في (١٣٤) وقسمنا الناتج على ψ نحصل على m معادلة من الشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2\right]\psi_i(Q_i) = \varepsilon_i\,\psi_i(Q_i) \qquad (١٣٧)$$

تشبه هذه المعادلة، المعادلة (٩٤) في الهزازة التوافقية ولها حلول مشابهة لحلولها. نستنتج إذن أن الحركة الاهتزازية لجزيء متعدد الذرات تتكون من حركات

توافقية عددها m حركة، كل منها تتعلق باحداثية طبيعية Q_i . هذه الاحداثية هي تركيب خطي من احداثيات الذرات. أضف إلى ذلك أن طاقة الحركة الاهتزازية للجزئ هي مجموع طاقات الحركات التوافقية (أو الأنماط الطبيعية). هناك إذن m مجموعة من مستويات الطاقة يتحدد كل منها بعدد كوانتي اهتزازي v_i. إن المسافات بين مستويات الطاقة في المجموعة الواحدة متساوية فيما بينها وتساوي إلى $\bar{\upsilon}_i$ أي التواتر الأساسي للنمط i . يمكن أن تختلف قيمة التواتر الأساسي υ_i من نمط لآخر، لهذا يظهر في طيف الحركة الاهتزازية للجزئ عدة خطوط.

مثال: للنظر في الحركة الاهتزازية لجزئ الماء H_2O. يحوي هذا الجزئ ثلاث ذرات $(n = 3)$. إن عدد الاحداثيات الطبيعية يساوي إلى: $(3 n - 6 = 3)$. هناك إذن ثلاثة أنماط من الاهتزازات الطبيعية، وثلاث مجموعات من مستويات الطاقة. يبين الشكل (٤) الأنماط الاهتزازية ومستويات الطاقة لكل نمط منها، وشكل طيف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء



الشكل (٤) الأنماط الاهتزازية الثلاثة في H_2O ومستويات الطاقة، وطيف الامتصاص.

تبين الأسهم اتجاه حركات الذرات في كل نمط، كما تبين الأسهم المنكسرة الخطوط الطيفية المقابلة للأنماط الاهتزازية.

طيوف رامان:

ذكرنا فيما سبق أن الجزيئات التي ليس لها عزم قطب كهربائي لا تمتص الأشعة تحت الحمراء. يقال عن هذه الجزيئات إنها غير فعالة في منطقة تحت الحمراء. إلا أن هذه الجزيئات عندما تتعرض للأشعة تقوم بتشتيتها في اتجاهات مختلفة. تبين التجربة أنه إذا سلطنا حزمة من الأشعة وحيدة اللون على جزيئات ليس لها عزم ثنائي القطب ثم حللنا الأشعة المتشتتة(scattered) عنها في اتجاه عمودي على منحى الأشعة الواردة، نجد فيها حزمتين من الأشعة، تواتر الأولى$\left(\upsilon + \upsilon_0\right)$ وتواتر الثانية$\left(\upsilon - \upsilon_0\right)$، حيث υ_0 تواتر الحركة الاهتزازية للجزئ، و υ تواتر الأشعة وحيدة اللون الواردة على الجزيئات من المنبع. يساعد قياس تواتري هاتين الحزمتين على استنتاج قيمة υ_0 واستنتاج قيمة ثابتة القوة للجزئ. إذا رمزنا إلى تواتري الحزمتين المتشتتين في اتجاه عمودي علي منحى الحزمة الواردة بـυ_1و υ_2 نكتب:

$$\upsilon_1 = \upsilon + \upsilon_0 \quad , \quad \upsilon_2 = \upsilon - \upsilon_0 \qquad (١٣٨)$$

إذا طرحنا المساواة الثانية من الأولى نجد أن: $\upsilon_1 - \upsilon_2 = 2\,\upsilon_0$. هذا يعني أن تواتر الحركة الاهتزازية الطبيعية (التواتر الأساسي) للجزيء هو نصف الفرق بين التواترين υ_1 و υ_2. إذا عوضنا υ_0 المحسوبة بهذه الطريقة في العلاقة المستخدمة في الجزيئات ثنائية الذرة:

$$\upsilon_0 = \frac{1}{2\,\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

فإننا نحصل على قيمة ثابتة القوة. ينطبق هذا القول على الجزيئات ثنائية

الذرة.

تدعى عملية قياس υ_1 و υ_2 مطيافية رامان، ويدعى طيف الأشعة المتشتتة في اتجاه عمودي على منحى الأشعة الواردة طيف رامان.

يمكن تعليل العلاقتين (١٣٨) بشكل مبسط على النحو التالي: عندما تتفاعل الجزيئات مع حقل كهربائي $\vec{E}$ يحصل فيها استقطاب للالكترونات، تنزاح الالكترونات تحت تأثير الحقل، مما يؤدي إلى نشوء عزم ثنائي كهربائي متحرض، نرمز له بـ $\vec{\mu}_{ind}$. تتناسب شدة (طول) هذا العزم مع شدة الحقل الكهربائي ويمكن أن نكتب:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \qquad (١٣٩)$$

يدعى عامل التناسب α عامل الاستقطابية، أو الاستقطابية polarizability.
إن α في الحالة العامة ليست عدداً جبرياً بل هي تنسور (tensor)، وهذا يعني أن الاستقطابية ليست متساوية القيمة في مختلف الاتجاهات بالنسبة للمحور الرئيسي للجزئ. سنفترض للتبسيط أن α عدد جبري، أي أننا سنقصر دراستنا على الاستقطاب في اتجاه الحقل الخارجي مفترضين أن $\vec{\mu}_{ind}$ له نفس اتجاه $\vec{E}$. في هذه الحالة يكون طول μ_{ind} متناسباً مع طول $\vec{E}$:

$$\mu_{ind} = \alpha E \qquad (١٤٠)$$

العلاقة السابقة جبرية، بينما (١٣٩) علاقة متجهة.

إذا كان الحقل الكهربائي E حقلاً دورياً، كما في الأمواج الكهرطيسية، ينشأ في الجزئ عزم ثنائي قطب متحرض دوري أيضاً تواتره يساوي تواتر الحقل E، أي

تواتر الموجة الكهرطيسية، υ :

$$\mu_{ind} = \alpha \left(E_0 \cos 2\pi \upsilon t\right) \qquad (١٤١)$$

حيث t الزمن. إن الجزئ الذي ينشأ فيه عزم متحرض دوري يمتص الطاقة من الموجة الكهرطيسية ثم يشعها في اتجاهات مختلفة. تدعى هذه الظاهرة: التشتت (Scattering). تتعلق قيمة α بأطوال الروابط في الجزئ، وفي الجزئ ثنائي الذرة تتعلق α بمقدار الانزياح عن وضع التوازن أثناء الحركة الاهتزازية، أي بـ $q = r - r_e$ ، حيث r_e طول الرابطة عند التوازن. يمكننا نشر α بتابعية q بسلسلة ماك لوران:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} . q + .. \qquad (١٤٢)$$

تتغير q أثناء اهتزاز الجزئ بشكل دوري مما يسمح لنا بكتابة:

$$q = Q \cos 2\pi \upsilon_0 t \qquad (١٤٣)$$

حيث υ_0 تواتر الحركة الاهتزازية في الجزئ (التواتر الأساسي الطبيعي في الجزئ) و Q سعة الاهتزاز. نعوض العلاقة الأخيرة في ما قبلها فنحصل على:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} . Q \cos 2\pi \upsilon_0 t \qquad (١٤٤)$$

إذا عوضنا الآن (١٤٤) في (١٤١) نجد:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \upsilon t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} Q E_0 \left(\cos 2\pi \upsilon t\right)\left(\cos 2\pi \upsilon_0 t\right)$$
(١٤٥)

نستخدم الآن العلاقة المعروفة :

$$\cos\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}\left[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)\right] \qquad (١٤٦)$$

ونصل إلى النتيجة التالية :

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\upsilon t + \frac{Q E_0}{2}\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} \times$$

$$\left[\cos 2\pi\left(\upsilon+\upsilon_0\right)t + \cos 2\pi\left(\upsilon-\upsilon_0\right)t\right] \qquad (١٤٧)$$

تبين هذه النتيجة أن μ_{ind} يتكون من ثلاث مركبات رئيسية ، الأولى تواترها υ يساوي تواتر الأمواج الكهرطيسية الواردة على الجزيئات ، والمركبتان الأخريان تواترهما $(\upsilon+\upsilon_0)$ و$(\upsilon-\upsilon_0)$ على الترتيب . هذا يعني أن الجزئ يشع موجة تواترها υ وموجتين اخريين بتواترين $(\upsilon+\upsilon_0)$ و$(\upsilon-\upsilon_0)$ تدعى الموجة المتشتتة ذات التواتر υ موجة : رايلي (Rayleigh) ، بينما تدعى الموجتان الأخريان موجتا رامان . تحوي الأشعة المتشتتة إذن خطاً طيفياً هو خط رايلي وخطين هما خطا رامان .

تظهر أشعة رامان عندما يكون تواتر الأشعة الواردة υ أكبر من تواتر الأشعة اللازمة لاحداث انتقالات بين المستويات الالكترونية في الجزئ . في هذه الحالة لا يحصل امتصاص للأشعة ذات التواتر υ بل يحصل تشتت كما هو مشروح أعلاه ، ويدعى طيف رامان الناتج طيف رامان النظامي . إذا كان تواتر الأشعة الواردة υ مساوياً لتواتر الانتقال بين مستويين الكترونيين في الجزئ ، يتشكل أيضاً طيف رامان ويدعي في هذه الحالة طيف رامان الطنيني .

أسئلة وتمارين على الفصل الحادي عشر:

١ - ماهي العلاقة الأساسية في علم الأطياف بين مقدار تغير طاقة الجزئ ومقدار الطاقة الكهرطيسية التي يتم تبادلها مع الوسط الخارجي؟

٢ - بيّن ترتيب مستويات طاقة الجزئ (استناداً إلى تقريب بورن - اوبنهايمر)، واذكر أنواع الطيوف التي تنشأ عنها؟

٣ - اشرح ماهي الفرضية الأساسية في نظرية الاضطراب، ثم اكتب العلاقات التي تسمح بحساب التصحيح من الرتبة الأولى والرتبة الثانية لتابع الموجة وللطاقة.

٤ - ماهو عزم الانتقال؟ وماهي العلاقة بين عزم الانتقال ومعامل الامتصاص المتحرض لاينشتاين؟

٥ - اشرح ماهي الأسس النظرية لقواعد الانتقاء؟

٦ - عرف ماهو عامل الامتصاص التكاملي، ثم بيّن كيف يمكن حسابه تجريبياً، استناداً إلى الطيف؟

٧ - ماهي العلاقة بين عامل الامتصاص التكاملي وبين عزم الانتقال؟

٨ - بين ماهي العوامل التي تحدد شدة الامتصاص؟

٩ - اكتب معادلة الموجة للهزازة التوافقية. ماهي الحلول الخاصة لهذه المعادلة وماهي عبارة مستويات الطاقة؟

١٠ - يظهر في طيف امتصاص الهزازة التوافقية خط طيفي. اشرح كيف يتشكل هذا الخط، ثم بيّن ماهي المعلومات التي يمكن الحصول عليها من معرفة تواتر

هذا الخط؟

١١ - اشرح كيف يمكن التمييز بين طيف الهزازة التوافقية والهزازة اللاتوافقية؟

١٢ - عرف درجات الحرية والاحداثيات الطبيعية والأنماط الطبيعية في الحركة الاهتزازية.

تمارين:

١ - بفرض أن الجزئ CO هزازة توافقية. احسب ثابتة القوة في هذا الجزئ علماً بأن تواتر الانتقال الأساسي فيه يساوي إلى: $\upsilon = 2143.3\ cm^{-1}$. عدد افوكادرو= $6.022 \times 10^{23}\ /\ mol$. وسرعة الضوء تساوي $\left(3 \times 10^{10}\ cm\ /\ sec\right)$.

٢ - يبين الجدول التالي تواترات الخط الأساسي والمدروجات في طيف HCL الاهتزازي:

التواتر	الخط الطي	الانتقال
$2885.9\ cm^{-1}$	أساس	$0 \rightarrow 1$
5668.0	مدروج أول	$0 \rightarrow 2$
8347.0	مدروج ثاني	$0 \rightarrow 3$
10923.1	مدروج ثالث	$0 \rightarrow 4$

احسب ثابتة القوة في HCl ، واحسب ثابتة اللاتوافقية (استعن بالجدول٤).

[الجواب: $K_e = 5.157 \times 10^5\ dynes\ /\ cm$, $\omega_e = 2988.9\ cm^{-1}$]

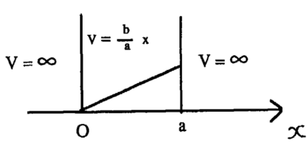
٣ - إن تواترات الخط الأساسي والمدروجات الأولى للحركة الاهتزازية الاستطالية (Stretching Vibration) لـ C – H في مركب : $CHCl_3$، تساوي على الترتيب 019 3 و 900 5 و700 8 و 315 11 و860 13 و 300 16 سم$^{-١}$.

احسب ω_e (استعن بالطريقة المبينة في الجدول ٤). ماهي قيمة ثابتة اللاتوافقية.

٤ - تبلغ قيمة عامل الامتصاص التكاملي لمركب Br Cl ($\overline{A} = 105\ cm^{-2}.\ mol^{-1}.\ liter$). إن تواتر الخط الطيفي الناتج عن الانتقال الأساسي في هذا المركب هو $\bar{\upsilon} = 439\ cm^{-1}$. احسب قيمة $(d\,\mu / d\,q)_{q=0}$.

[الجواب: الكتلة المختزلة = 4.1×10^{-23} g، $(d\,\mu / d\,q)_{q=0} = \pm\ 0.76 \times 10^{-10} CGS$].

٥ - إذا افترضنا أن تابع الكمون (الطاقة الكامنة) في مسألة الجسيم في حفرة كمون لا يساوي الصفر داخل الحفرة، بل هو يتغير من نقطة لأخرى وفقاً للعلاقة التالية : $V(x) = \frac{b}{a}\,x$ حيث a عرض الحفرة و b ثابتة و x هي فاصلة الجسيم داخل الحفرة، (انظر الشكل التالي) :



آ - احسب التصحيح من الرتبة الأولى $\left(E_1^{(1)}\right)$ لمستوى الطاقة الأول للجسيم في الحفرة (استخدم العلاقة ٢١ - ب) ثم احسب التصحيح من الرتبة الأولى للمستوى الثاني $\left(E_2^{(1)}\right)$ ثم للمستوى n (أي $\left(E_n^{(1)}\right)$).

ب - احسب التصحيح من الرتبة الأولى على تابع موجة الجسيم في الجفرة في الحالة الكوانتية الأولى.

ملاحظة: يمكن الاستفادة من العلاقات التالية:

$$\int y \sin^2 y .\, dy = \frac{y^2}{4} - \frac{y \sin 2y}{4} - \frac{\cos 2y}{8}$$

$$\sin\theta \sin\phi = \frac{1}{2}\left[\cos(\theta-\phi) - \cos(\theta+\phi)\right]$$

الفصل الثاني عشر

طيف الحركة الدورانية والحركة الاهتزازية الدورانية
وطيف الطنين النووي المغناطيسي

الهدف من دراسة هذا الفصل:

١ - أن يدرس الطالب طيف الحركة الدورانية ويرى كيف يمكن حساب بطول الرابطة من هذا الطيف.

٢ - أن يدرس الطيف الاهتزازي - الدوراني، ويعلم كيف يمكن الحصول على معلومات بنيوية من هذا الطيف.

٣ - أن يعلم ماهي العوامل التي تؤثر في شدة الخطوط الطيفية.

٤ - أن يتعلم كيف يمكن حساب طاقة الرابطة في الجزيئات ثنائيات الذرة.

٥ - أن يعلم المبادئ النظرية الأساسية في طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) وماهو الانزياح الكيميائي.

في نهاية هذا الفصل يكون الطالب قد تزود بالمبادئ النظرية الأساسية لعلم الأطياف، لاسيما في مجال الطيوف الدورانية والاهتزازية - الدورانية وطيف NMR ويستطيع بعد ذلك أن ينطلق في متابعة دراسة الطيوف المتنوعة وتطبيقاتها في الدراسات البنيوية. إننا ننصح الطالب المهتم بعلم الطيوف أن يستكمل هذه الدراسة بدراسة نظرية الزمر (Group theory) نظراً لأهميتها في دراسة الطيوف لكي يستطيع بعد ذلك الرجوع إلى المراجع المتقدمة والمجلات المتخصصة.

طيف الحركة الدورانية لجزى ثنائي الذرة:

سنبدأ أولاً بدراسة مستويات طاقة الحركة الدورانية لجزئ ثنائي الذرة، وسنعرض لقواعد الانتقاء، ثم نقارن الدراسة النظرية مع الطيف التجريبي. إن أهم المعلومات التي يمكن الوصول اليها من دراسة طيف الحركة الدورانية لجزئ ثنائي الذرة طول الرابطة.

يمكن الحصول على مستويات الطاقة من حل معادلة شرودنغر للحركة الدورانية. لقد بينا في الفصل السادس أن حركة جملة جسيمين (كالجزئ ثنائي الذرة) بالنسبة إلى مركز ثقلهما تكافئ حركة كتلة μ (الكتلة المختزلة) بالنسبة لمركز ثابت تبعد عنه مسافة r، حيث r هي البعد بين الجسيمين، أي طول الرابطة هنا. نكتب معادلة شرودنغر (معادلة الموجة) على هذا الأساس، على الشكل التالي:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (١)$$

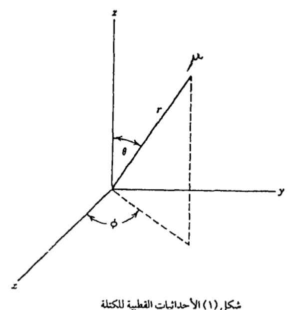
حيث E طاقة الجزئ الكلية. و V طاقته الكامنة. تتعلق V بقوى التجاذب أو التنافر بين الذرتين وبالمسافة بينهما. إذا أهملنا الحركة الاهتزازية واعتبرنا المسافة بين الذرتين ثابتة، تكون V ثابتة، والمعادلة (١) تمثل حينئذ الحركة الدورانية. إذا وضعنا في هذه الحالة $\varepsilon = E - V$ تأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي:

$$\nabla^2 \psi = \frac{2\mu}{\hbar^2}\varepsilon\psi = 0 \qquad (٢)$$

يكتب مؤثر لابلاس ∇^2 بالأحداثيات القطبية على الشكل التالي:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \qquad (٣)$$

حيث r (المسافة بين الذرتين) و θ و φ هي الأحداثيات القطبية المبينة على الشكل (١):



شكل (١) الأحداثيات القطبية للكتلة

إذا كانت r ثابتة أثناء دوران الجزئ حول مركز ثقله يكون $\partial / \partial r = 0$.

والمؤثر ∇^2 يصبح كما يلي:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \qquad (٤)$$

نعوض (٤) في (٢) ونضرب طرفي المعادلة الناتجة بـ r^2 فنحصل على

مايلي :

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi + \frac{2\mu r^2 \varepsilon\psi}{\hbar^2}=0 \qquad (٥)$$

يساوي المقدار μr^2 عزم القصور الذاتي للجزئ ويرمز له عادة بـ I :

$$I=\mu r^2 \qquad (٦)$$

تدعى المعادلة (٥)معادلة الموجة للدوار الصلب (rigid rotor). يقصد بالدوار الصلب الجزئ الدائر الذي لا تتغير أبعاده أثناء الدوران.

تحل المعادلة (٥) بطريقة فصل المتحولات، أي بافتراض أن الحل ψ هو جداء تابعين أحدهما Φ يتعلق بالمتحول ϕ والآخر Θ يتعلق بالمتحول θ :

$$\psi=(\theta,\phi)=\Phi(\phi).\Theta(\theta) \qquad (٧)$$

سنرى أن هذه الحلول في الواقع ليست إلا التوابع التوافقية الكروية $Y(\theta,\phi)$ التي مرت معنا عند دراسة ذرة الهيدروجين. نعوض (٧) في (٥) ونقسم المعادلة الناتجة على $\Phi.\Theta$ فنجد :

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+\frac{2I\varepsilon}{\hbar^2}=0 \quad (٨)$$

حيث وضعنا I عوضاً عن μr^2 . نضرب الآن طرفي (٨) بـ $\sin^2\theta$ ونرتب المعادلة الناتجة فنحصل على مايلي :

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{2I\varepsilon\Theta}{\hbar^2}\right]=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

(٩)

إن الطرف الأول من المعادلة السابقة يتعلق بالمتحول θ فقط بينما الطرف الثاني يتعلق فقط بالمتحول ϕ . حتى تكون المساواة بين الطرفين محققة دائماً مهما كانت قيمتا θ و ϕ يجب أن يكون كل طرف ثابتاً . هذا يؤدي إلى فصل المعادلة إلى معادلتين هما :

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=m^2 \qquad (١٠)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{\Theta}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{2I\varepsilon\Theta}{h^2}\right]=m^2 \qquad (١١)$$

تكتب المعادلة (١٠) على الشكل التالي :

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2\Phi \qquad (١٢)$$

تمثل هذه المعادلة الحركة الدورانية للجزيء حول المحور $\overrightarrow{oz}$ ، وحلولها هي :

$$\Phi(\phi)=N e^{im\phi} \qquad (١٣)$$

حيث N ثابتة التنظيم . حتى تكون هذه التوابع مقبولة فيزيائياً يجب أن يكون

$\Phi(\phi)$ وحيد التعيين، أي يجب أن يكون:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

وهذا يؤدي إلى الشرط التالي:

$$e^{im(\phi + 2\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{2\pi im} = 1 \qquad (١٤)$$

لا يتحقق هذا الشرط إلا إذا كان: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

أما حل المعادلة (١١) فيتطلب القيام بعمليات رياضية مطولة، لذلك سنكتفي بذكر النتائج، ويستطيع القارئ المهتم أن يعود إلى كتب ميكانيك الكم للاطلاع على طريقة الحل. لقد تبين أن المعادلة (١١) لا يكون لها حلول مقبولة الا إذا تحقق الشرط التالي:

$$\frac{2I\varepsilon}{\hbar^2} = J(J+1) \quad , \quad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad (١٥)$$

في هذه الحالة تكون الحلول Θ هي كثيرات حدود لوجاندر المرفقة (انظر في الجدول ١ من الفصل السادس): هذا يعني أن توابع موجة الدوار الصلب هي التوابع التوافقية الكروية $\Theta \,.\, \Phi = Y(\theta, \phi)$، والعدد الكوانتي J يتعلق بالعزم الزاوي للحركة الدورانية حول مركز ثقل الجزئ. يُعطى طول متجه العزم الزاوي للجزئ بالعلاقة التالية:

$$M = \sqrt{J(J+1)} \,.\, \hbar \qquad (١٦)$$

يمكننا حساب الطاقة الآن من العلاقة (١٥):

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad , \quad J = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (١٧)$$

حيث I عزم القصور الذاتي ويحسب من العلاقة (٦). إن مركبة العزم الزاوي على المحور $\overrightarrow{oz}$ تساوي إلى:

$$M_z = m \hbar \quad , \quad m = 0, \pm 1, ..., \pm J \qquad (١٨)$$

تتراوح قيمة العدد m بين J و J-. عدد قيم m من أجل قيمة معينة للعدد J يساوي إلى (2 J + 1)قيمة. بما أن الطاقة تتعلق فقط بالعدد J، هذا يعني أن مستوي الطاقة الواحد له تعدد يساوي إلى (2 J + 1). هناك إذن (2 J + 1) حالة كوانتية دورانية لها نفس الطاقة ونفس طول متجه العزم الزاوي من أجل كل قيمة للعدد J . يزول هذا التعدد في حالة وجود حقل خارجي إذا كان للجزئ عزم ثنائي القطب، وذلك لأن إتجاه عزم ثنائي القطب بالنسبة للحقل الخارجي يؤثر في طاقة الجزئ.

نستطيع الآن أن ندرس طيف الحركة الدورانية الصرف لجزئ ثنائي الذرة استناداً إلى العلاقة (١٧) واستناداً إلى قواعد الانتقاء. جرت العادة في علم الأطياف أن تقاس الطاقة بـ cm^{-1} ، لذلك نقسم طرفي العلاقة (١٧) على h c حيث c سرعة الأمواج الكهرطيسية في الوسط المدروس، فنحصل على مستويات الطاقة بالواحدة المذكورة:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2 I \hbar c} J (J + 1) = B J (J + 1) \qquad (١٩)$$

حيث وضعنا هنا:

$$B = \frac{\hbar^2}{2 I h c} = \frac{h}{8 \pi^2 c I} \quad , \quad \left(cm^{-1} \right) \qquad (٢٠)$$

يمكننا الآن أن نعلم ماهي الانتقالات المسموحة من دراسة عزم الانتقال:

$$\iint Y_{J_2}^{m_2}(\theta, \phi)\, \vec{\mu}_{el}\, Y_{J_1}^{m_1}(\theta, \phi) \sin^2 \theta \, d\theta \, d\phi \qquad (٢١)$$

تتعلق قيمة هذا التكامل بعزم ثنائي القطب الكهربائي $\vec{\mu}_{el}$ وبتابعي الموجة $Y_{J_1}^{m_1}$ و $Y_{J_2}^{m_2}$ للحالة البدائية والحالة النهائية للجزئ. تؤدي دراسة خصائص التكامل (٢١) إلى النتائج التالية:

إن الجزيئات التي ليس لها عزم ثنائي القطب ليس لها طيف دوراني، أي انها لا تمتص الأمواج تحت الحمراء البعيدة أو الأمواج الميكروية. إذا كان للجزئ عزم ثنائي قطب كهربائي غير معدوم يكون له طيف دوراني وتكون انتقالاته المسموحة محددة بالعلاقة التالية:

$$\Delta J = \pm 1 \qquad (٢٢)$$

نحسب الآن تواتر الخط الطيفي الدوراني الناتج عن الانتقال من مستوي J إلى مستوي (J + 1) فنجد:

$$\omega = \bar{\varepsilon}_{J+1} - \bar{\varepsilon}_J = 2\,B\,(J+1) \quad , \quad cm^{-1} \qquad (٢٣)$$

يبين الجدول (١) تواترات الخطوط في الطيف الدوراني لجزئ ثنائي الذرة على فرض أنه دوار صلب:

الجدول (١) : تواترات الخطوط في طيف الدوار الصلب

الانتفال $J \to J+1$	تواتر الخط ω (cm^{-1})	فرق التواتر بين خطين متتالين
$0 \to 1$	2 B	–
$1 \to 2$	4 B	2 B
$2 \to 3$	6 B	2 B
$3 \to 4$	8 B	2 B
$4 \to 5$	10 B	2 B

يبين هذا الجدول أن فرق التواتر بين خطين متتالين يساوي إلى مقدار ثابت هو 2 B . يستفاد من هذه النتيجة في استنتاج قيمة B من الطيف . تساعد معرفة B على حساب عزم القصور الذاتي I عن طريق العلاقة (٢٠). كما أن معرفة I تساعد في استنتاج طول الرابطة r من العلاقة (٦) التي تربط القصور الذاتي I بطول الرابطة r.

شدة الخطوط الطيفية:

إن قاعدة الانتقاء $\Delta J = \pm 1$ ، تبين فقط ماهي الانتقالات المسموحة والانتقالات الممنوعة لكنها لا تبين ماهي شدة الخطوط الطيفية الناتجة عن الانتقالات المسموحة. تتعلق شدة الخط الطيفي الناتج عن انتقال من مستوي J إلى مستوي $(J + 1)$ بعدد الجزيئات في المستوي J لأن عدد الفوتونات التي تمتصها

الجزيئات عند الانتقال من المستوي الأول إلى المستوي الثاني يساوي عدد الجزيئات التي يحصل فيها الانتقال. يكون هذا العدد أكبر كلما عدد الجزيئات في المستوي J أكبر. يمكننا أن نحسب الشدة النسبية للخطوط الطيفية كما يلي:

يخضع توزع الجزيئات على مستويات الطاقة إلى قانون بولتزمان في التوزع، (العلاقة ٨٥ من الفصل العاشر). نكتب هذا القانون هنا على الشكل التالي:

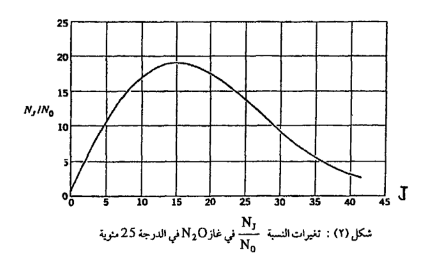
$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{(2J+1)}{1} e^{-\left(\bar{\varepsilon}_J - \bar{\varepsilon}_0\right)/KT} \qquad (٢٤)$$

حيث N_J عدد الجزيئات في المستوي J ذي التعدد $(2J + 1)$ و N_0 عدد الجزيئات في المستوي $J = 0$ ذي التعدد 1. إن طاقة المستوي $J = 0$ تساوي الصفر (العلاقة ١٩)، لذلك نكتب العلاقة (٢٤) كما يلي:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)\, e^{-BJ(J+1)/KT} \qquad (٢٥)$$

يجب الانتباه هنا إلى أنه إذا قدرنا B بـ cm^{-1} علينا أن نحسب المقدار (KT) أيضاً بنفس هذه الوحدة.

إن وجود الحد $(2J + 1)$ في التوزع (٢٥) يجعل N_J تزداد مع ازدياد J إلى أن تصل إلى نهاية عظمى ثم تعود فتتناقص. يبين الشكل (٢) تغيرات (N_J / N_0) بتابعية J لجزئ N_2O في الدرجة 25 مئوية. تحصل انتقالات من المستويات الآهلة بالجزيئات إلى المستويات الأعلى $(J \rightarrow J + 1)$، لذلك نجد في الطيف الدوراني عدة خطوط طيفية ذات شدات محسوسة. تزداد شدة هذه الخطوط ثم تعود تتناقص.



شكل (٢) : تغيرات النسبة $\frac{N_J}{N_0}$ في غاز N_2O في الدرجة 25 مئوية

الربط بين الحركتين الدورانية والاهتزازية:

افترضنا في الدراسة السابقة للحركةالدورانية أن الجزئ دوار صلب، أي أن طول الرابطة فيه لا يتغير أثناء الدوران. لكن الواقع هو أن طول الرابطة يتغير بسبب أمرين، أولهما هو أن القوة الطاردة المركزية أثناء الدوران تجعل طول الرابطة يزداد، وثانيهما هو أن الحركة الاهتزازية التي ترافق الحركة الدورانية تؤثر أيضا في طول الرابطة كما تؤثر في قيمة الطاقة الكامنة للجزئ. هناك تأثير متبادل، أو ربط (coupling) بين الحركتين الدورانية والاهتزازية، إذ أن كلاً منهما تؤثر في مستويات طاقة الأخرى. إذا لم تكن الحركة الدورانية نشطة (إذا لم تكن قيمة العدد J كبيرة) يمكن اهمال أثر القوة الطاردة المركزية على مستويات الطاقة، ولكن في هذه الحالة تتغير قيمة الثابتة B (العلاقة ١٩) بتغير مستوي الطاقة الاهتزازية للجزئ، وذلك وفقاً للعلاقة التالية:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \qquad (٢٦)$$

حيث v هو العدد الكوانتي الاهتزازي، وα ثابتة الربط بين الحركتين الاهتزازية والدورانية. أما B_e فهي قيمة الثابتة B فيما لو لم يكن هناك حركة

اهتزازية، (أي فيما لو كان الجزئ دواراً صلباً). تبين العلاقة (٢٦) أن الثابتة الدورانية B تتناقص مع زيادة قيمة العدد v . هذا يعني أن المسافات بين مستويات الطاقة الدورانية المقابلة لمستوي اهتزازي عال هي أصغر من المسافات بين المستويات الدورانية المقابلة لمستوي اهتزازي منخفض.

الطيف الاهتزازي - الدوراني:

عندما يحصل امتصاص للأشعة تحت الحمراء ذات التواترات المناسبة يحصل انتقال يؤدي، ليس فقط إلى تغير مستوي الحركة الدورانية بل يؤدي أيضاً إلى تغير مستوي الحركة الاهتزازية. يُدعى الطيف الناتج في هذه لحالة الطيف الاهتزازي - الدوراني. يبين الشكل (٣) مجموعة من مستويات الطاقة الدورانية المقابلة للحالة الاهتزازية (أو المستوي الاهتزازي) $v = 0$ ومجموعة اخرى من مستويات الطاقة الدورانية المقابلة للحالة الاهتزازية $v = 1$. إذا كانت الحركة الاهتزازية توافقية تكون قواعد الانتقاء في هذه الحالة:

$$\Delta J = \pm 1 \quad , \quad \Delta v = \pm 1$$

يُعطى مستوي الطاقة الاهتزازي الدوراني بالعلاقة التالية:

$$\varepsilon_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\upsilon} + B_v\, J(J+1) \quad , \quad cm^{-1} \qquad (٢٧)$$

$\varepsilon_{v,J}$ هي طاقة الجزئ الدورانية والاهتزازية. تُعطى الثابتة الدورانيةB_v بالعلاقة (٢٦)، حيث:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \qquad (٢٨)$$

و $\bar{\upsilon}$ تعطى بالعلاقة:

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad (٢٩)$$

حيث K ثابتة القوة و μ الكتلة المختزلة للجزئ ثنائي الذرةو c سرعة الضوء.

سنحسب الآن تواترات الخطوط الطيفية في الطيف الاهتزازي – الدوراني.

نميز حالتين، في الأولى يكون: $\Delta v = +1$ و $\Delta J = +1$. تحسب تواترات الخطوط الطيفية في هذه الانتقالات من العلاقة (٢٧) كما يلي:

$$\omega_R = \varepsilon_{1,J+1} - \varepsilon_{0,J} = \bar{\upsilon} + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$
$$J = 0, 1, 2, ... \qquad (٣٠)$$

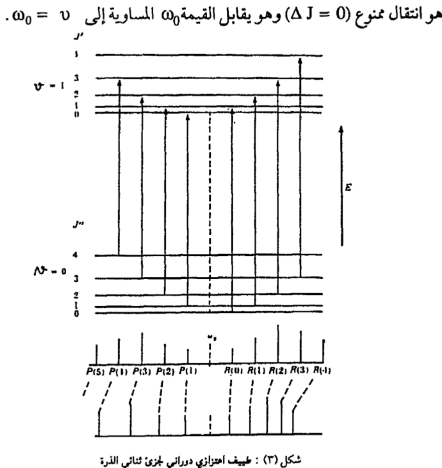
J في هذه العلاقة هي رقم مستوي الطاقة الدوراني الأدنى (الذي حصل الانتقال منه). تشكل مجموعة الخطوط الطيفية ذات التواترات ω_R مايسمى بالفرع R من الطيف. يبين الشكل(٣) هذه الخطوط وهي مشار اليها بـ R_0, R_1, ...الخ.

الحالة الثانية يكون فيها $\Delta v = +1$ و $\Delta J = -1$. تساوي تواترات الخطوط الناتجة عن هذه الانتقالات مايلي:

$$\omega_P = \varepsilon_{1,J-1} - \varepsilon_{0,J} = \bar{\upsilon} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2,$$
$$J = 1, 2, 3, ... \qquad (٣١)$$

J في هذه الحالة هي رقم المستوي الدوراني الذي حصل الانتقال منه. تشكل مجموعة الخطوط ω_p مايسمى بالفرع P من الطيف. يبين الشكل (٣) هذه الخطوط مشاراً إليها بـ P_1, P_2, ...الخ. يلاحظ من الشكل (٣) أن المسافات

(فرق التواتر)بين الخطوط R تتناقص مع ازدياد قيمة J بينما هي تزداد بين الخطوط P مع زيادة قيمة J . إن الانتقال المشار اليه بالخط المنقط على الشكل (٣) هو انتقال ممنوع ($\Delta J = 0$) وهو يقابل القيمةω_0 المساوية إلى $\omega_0 = \upsilon$.



شكل (٣) : طيف اهتزازي دوراني لجزئ ثنائي الذرة

يمكن في عدد من الجزيئات أن تحصل انتقالات يكون فيها $\Delta v = +1$ و $\Delta J = 0$. إن تواترات الخطوط الطيفيه في هذه الحالة تساوي

$$\omega_Q = \varepsilon_{1,J} - \varepsilon_{0,J} = \upsilon + (B_1 - B_0) J (J + 1)$$

$$J = 0, 1, 2, .. \quad (٣٢)$$

تشكل هذه الخطوط مايسمى بالفرع Q ، وهي حزمة من الخطوط المتراصة

تظهر عند الخط ω_0 وتتناقص شدتها مع ازدياد قيمة J .

يمكن حساب الثوابت B_0 و B_1 و $\bar{\upsilon}$ من الطيف الاهتزازي الدرواني . إذا طرحنا (٣١) من (٣٠) نحصل على ما يلي :

$$\Delta \omega_J = \omega_{R(J)} - \omega_{P(J)} = 2 B_1 + 4 B_1 J = (2 + 4 J) B_1$$

$$J = 1, 2, 3, ... \quad (٣٣)$$

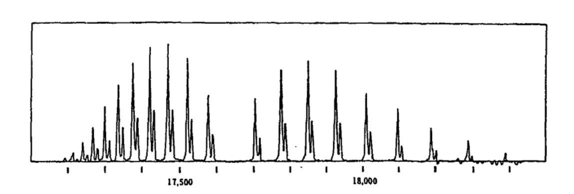
تساوي قيمة $\Delta \omega_J$ من أجل: $J = 1$ إلى $\Delta \omega_1 = 6 B$. هذا يعني أن فرق تواتر الخطين R_1 و P_1 يساوي إلى $6 B_1$. تفيد هذه النتيجة في حساب قيمة B_1 .

إذا وضعنا الآن $J = 0$ في العلاقة (٣٠) نجد :

$$\omega_{R(0)} = \bar{\upsilon} + 2 B_1 \quad (٣٤)$$

تفيد هذه العلاقة في حساب $\bar{\upsilon}$ بعد حساب قيمة B_1 كما هو مذكور آنفاً .
إن حساب الثابتة B_0 يصبح سهلاً بعد معرفة قيمتي B_1 و $\bar{\upsilon}$.

يؤدي حساب الثوابت B_1 و B_0 و $\bar{\upsilon}$ إلى معرفة عزم القصور الذاتي I وثابتة القوة K عن طريق العلاقتين (٢٨) و (٢٩) . هذا يُبين أهمية الطيوف الاهتزازية - الدورانية في دراسة البُنى الجزيئية . يبين الشكل (٤) الطيف الاهتزازي - الدوراني لغاز HCl . إن هذا الطيف هو في الواقع مجموع طيفين أحدهما يخص $H\,Cl^{35}$ والآخر $H\,Cl^{37}$



الشكل (٤) : الطيف الاهتزازي - الدوراني لغاز HCl.

الخطوط الشديدة هي طيف HCl^{35} والخطوط الأقل شدة هي طيف HCl^{37}

طاقة انفصام الرابطة في الجزيئات ثنائية الذرة:

من المعلومات الآخرى الهامة التي يمكن الحصول عليها من دراسة الطيف الاهتزازي لجزئ ثنائي الذرة طاقة الرابطة. يمكن تمثيل الطاقة الكامنة للجزئ بمعادلة مورس التقريبية (العلاقة ٨٩ من الفصل السابق):

$$V = D_e \left(1 - e^{-aq}\right)^2 \qquad (٣٥)$$

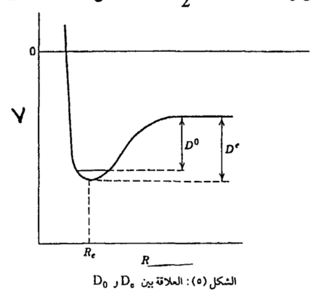
حيث وضعنا هنا $q = r - r_e$. إن D_e في هذه العلاقة هي طاقة الرابطة وتساوي إلى عمق المنحني الممثل لتغيرات V بتابعية r، (الشكل ٣ من الفصل السابق). وبالفعل، إذا تناهت r(أو q)إلى اللانهاية تصبح V مساوية إلىD_e.

ترتبط الثابتة a بالثوابت الأخرى الخاصة بالجزئ بالعلاقة التالية:

$$a = \omega_e \left(2\pi^2 c\mu / D_e h\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (٣٦)$$

تقدر D_e في هذه العلاقة بـ (cm^{-1}). h و c هما ثابتة بلانك وسرعة الضوء

على الترتيب و μ الكتلة المختزلة للجزئ. ω_e هي $\omega_e = (1/2\pi c)\sqrt{K_e/\mu}$.
تختلف طاقة الرابطة D_e عن طاقة انفصام الرابطة المقاسة تجريبياً بسبب وجود حركة اهتزازية غير معدومة في الحالة $v = 0$. إن طاقة انفصام الرابطة المقاسة، D_0، أصغر من D_e بمقدار $\frac{1}{2} h \omega_e$. يُبين الشكل (٥) العلاقة بين D_e و D_0.



الشكل (٥): العلاقة بين D_e و D_0

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h \omega_e \qquad (٣٧)$$

ω_e هي التواتر الأساسي في الحركة الاهتزازية للجزئ. توجد علاقة تقريبية بين طاقة الرابطة D_e وثابتة اللاتوافقية $(\omega_e \chi_e)$. يمكن اشتقاق هذه العلاقة كما يلي: يتبين من الشكل (٥) أن أكبر قيمة للطاقة الاهتزازة تساوي إلى:

$$\left(\bar{\varepsilon}_v\right)_{max} = D_e \qquad (٣٨)$$

عندما يكون العدد الكوانتي الاهتزازي v كبيراً تكون مستويات الطاقة

الاهتزازية متقاربة فيما بينها ويمكن حينئذ اعتبار $\bar{\varepsilon}_v$ تابعاً مستمراً لـ v :

$$\bar{\varepsilon}_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \chi_e\,\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad , \quad cm^{-1} \qquad (٣٩)$$

تصل $\bar{\varepsilon}_v$ إلى نهايتها العظمى عندما ينعدم المشتق بالنسبة إلى v ، أي عندما ينعدم المقدار :

$$\frac{\partial\,\bar{\varepsilon}_v}{\partial\,v} = \omega_e - 2\,\chi_e\,\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad (٤٠)$$

ينعدم هذا المقدار من أجل :

$$v_{max} = \frac{\omega_e}{2\,\omega_e\,\chi_e} - \frac{1}{2} \qquad (٤١)$$

إذا عوضنا v في (٣٩) بـ v_{max} من (٤١) نحصل على مايلي :

$$\bar{\varepsilon}_{v_{max}} = D_e = \frac{\omega_e^2}{4\,\omega_e\,\chi_e} \qquad (٤٢)$$

يمكننا أيضاً أن نحسب طاقة انفصام الرابطة D_0 من العلاقتين (٣٧) و(٤٢) :

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega_e = \frac{\omega_e^2}{4\,\omega_e\,\chi_e}\;\frac{1}{2}\,\omega_e \qquad (٤٣)$$

تساعد العلاقتان التقريبيتان (٤٢) و (٤٣) على حساب D_e و D_0 استناداً إلى قياس ثابتة اللاتوافقية $(\omega_e\,\chi_e)$ والتواتر الاهتزازي الأساسي ω_e .

طيف الطنين النووي المغناطيسي NMR:

تملك النوى في بعض العناصر عزماً مغناطيسياً ينتج عن الحركة السبينية للشحنات داخلها. يتأثر هذا العزم في الحقول المغناطيسية الخارجية ويأخذ اتجاهات معينة. تختلف طاقة النواة في حالة وجود حقل خارجي حسب الاتجاه الذي يأخذه عزمها المغناطيسي بالنسبة لاتجاه الحقل الخارجي. يمكن للنواة في هذه الظروف أن تغير اتجاهها من وضع لآخر تحت تأثير أمواج كهرطيسية ذات تواترات مناسبة. إذا كانت طاقة الفوتون في هذه الحالة مساوية للفرق بين طاقتي النواة في وضعين معينين، تمتص النواة الفوتون وتنتقل بذلك من وضع لآخر أي تنتقل من مستوي إلى مستوي آخر من مستويات الطاقة. يقال في هذه الحالة إنه حصل طنين (أو رنين) نووي مغناطيسي (NMR). يؤدي امتصاص النوى للطاقة الكهرطيسية إلى ظهور خطوط طيفية تشكل مايعرف باسم طيف الطنين النووي المغناطيسي أو اختصاراً، طيف NMR. إن الأمواج الكهرطيسية المستخدمة في دراسة طيف NMR هي ذات تواترات قليلة تقع في منطقة أمواج الراديو Radiofrequency (من رتبة $\approx 10^{-4}\ cm^{-1}$). إن طاقة الفوتونات في هذه الأمواج قليلة جداً نسبياً، وهي لا تحدث انتقالات اهتزازية أو دورانية في الجزيئات لكنها تحدث، كما ذكرنا، انتقالات بين مستويات طاقة النوى الموجودة تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي شديد نسبياً. تقدم دراسة طيوف الطنين النووي المغناطيسي معلومات هامة عن بُنى

الجزيئات.

تتكون النواة من بروتونات ونوترونات (نوكليونات) ولكل منها عزم دوراني ذاتي، أي سبين طوله يعطى بالعلاقة التالية:

$$\left|\vec{s_i}\right| = \sqrt{s\,(s+1)}\,.\,\hbar \qquad (٤٤)$$

حيث $\left|\vec{s_i}\right|$ هو طول متجه السبين للنوكليون ذي الرقم i. إن العدد الكوانتي s له نفس القيمة لجميع النوكليونات في النواة $(s = 1/2)$. لكل نوكليون أيضاً في الحالة العامة عزم دوراني مداري طوله يساوي $\left|\vec{\ell}\right| = \sqrt{\ell\,(1+\ell)}\,.\,\hbar$، حيث ℓ عدد كوانتي مداري. يوجد لعزوم النوكليونات السبينية والمدارية في النواة محصلة $\vec{S}$، تدعى عادة السبين الحاصل للنواة، أو اختصاراً سبين النواة. يعطى طول سبين النواة في الحالة العامة بالعلاقة التالية:

$$\left|\vec{S}\right| = \sqrt{I\,(I+1)}\,.\,\hbar \qquad (٤٥)$$

حيث I عدد كوانتي يمكن أن تكون قيمته عدداً تاماً $(0, 1, 2, 3, ..)$ أو عدداً نصفياً $\left(\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{5}{2}, ..\right)$ وذلك حسب عدد النوكليونات وأنواعها في النواة.

يدعى العدد I في كثير من كتب الكيمياء: سبين النواة. لذلك يجب الانتباه إلى ذلك وعدم الخلط بين العدد I والسبين $\vec{S}$ الذي هو مقدار متجه. تتعلق قيمة سبين النواة، كما ذكرنا، بعدد ونوع النوكليونات فيها. نورد فيما يلي بعض القواعد التي تساعد في حساب السبين:

١ - إذا كان عدد الكتلة A في النواة فردياً، يكون للنواة سبين نصفي أي يكون العدد الكوانتي I عدداً نصفياً.

٢ – إذا كان عدد البروتونات Z في النواة فردياً وكان عدد النوترونات N فردياً أيضاً يكون العدد الكوانتي I عدداً تاماً.

٣ – إذا كان كل من Z و N عدداً زوجياً تكون قيمةI صفراً وعزم النواة معدوم.

يلخص الجدول (٢) هذه القواعد.

الجدول (٢): قواعد تتعلق بالسبين الحاصل للنواة

مثال	قيم العدد I الممكنة	عدد النوترونات	عدد البروتونات	عدد الكتلة
^{17}O	$\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}..$	فردي	زوجي	فردي
$^{23}Na\ ^{15}N$	$\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}..$	زوجي	فردي	فردي
$^{24}Na\ ^{10}B$	$1, 2, 3, \cdots$	فردي	فردي	زوجي
$^{24}Mg\ ^{12}C$	0	زوجي	زوجي	زوجي

تؤدي الحركة الدورانية للبروتونات داخل النواة إلى دوران الشحنات الكهربائية الموجبة التي تحملها، ينشأ عن هذه الحركة تيارات كهربائية دائرية (لا متناهية في الصغر) ذات عزوم مغناطيسية. إن العزم المغناطيسي للنواة هو محصلة هذه العزوم الصغيرة. يتناسب العزم المغناطيسي للنواة مع سبين النواة $\vec{S}$. إذا رمزنا للعزم المغناطيسي بـ $\vec{\mu}$ نستطيع أن نكتب:

$$\vec{\mu} = g_N . \beta_N . \vec{S} \qquad (٤٦)$$

حيث g_N ثابتة تتعلق قيمتها بالنواة. لكل نواة قيمة مميزة لـ g_N. β_N مقدار ثابت يدعى المغنيطون النووي ويساوي/ $(\beta_N = e\hbar / 2m_p = 5.05 \times 10^{-24}$ erg Gauss)، و $\vec{S}$ هو سبين النواة (مقاساً بـ $\hbar$). يتضح من العلاقة السابقة أن العزم المغناطيسي للنواة $\vec{\mu}$ هو متجه منطبق على متجه السبين، وطوله يتعلق بقيمة g_N للنواة وبطول متجه السبين $\vec{S}$. إذا كان السبين معدوماً يكون العزم المغناطيسي معدوماً، وفي هذه الحالة لا تتأثر النواة بالحقول المغناطيسية الخارجية. يبين الجدول (٣) بعض النوى ذات السبين غير المعدوم. وهي لها عزوم مغناطيسية غير معدومة.

الجدول (٣): بعض النوى ذات السبين غير المعدوم

النواة	Z	N	I
^{1}H	1	0	1/2
^{2}H	1	1	1
^{3}H	1	2	1/2
^{10}B	5	5	3
^{11}B	5	6	3/2
^{13}C	6	7	1/2
^{14}N	7	7	1
^{17}O	8	9	5/2
^{19}F	9	10	1/2
^{31}P	15	16	1/2

إذا خضعت نواة ذات سبين $\vec{S}$ وعزم مغناطيسي $\vec{\mu}$ إلى حقل مغناطيسي خارجي $\vec{H}$ فإن المتجه $\vec{S}$ (وكذلك $\vec{\mu}$) يتجه بالنسبة إلى اتجاه $\vec{H}$ وفق أحد الاتجاهات المحددة بالعلاقة التالية:

$$S_z = m_I . \hbar \qquad (47)$$

حيث S_z مسقط $\vec{S}$ على اتجاه الحقل $\vec{H}$ الذي نعتبره منطبقاً على المحور $\vec{oz}$. m_I هي العدد الكوانتي الذي يحدد طول المركبة S_z. يأخذ العدد m_I القيم المحصورة بين I- و I+ أي:

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I \qquad (٤٨)$$

عدد هذه القيم هو$(2I+1)$ قيمة. هذا يعني أن عدد الاتجاهات المسموح بها لـ $\vec{S}$ (و $\vec{\mu}$) هو$(2I+1)$ اتجاهاً. مثلاً، إذا كانت $I = \frac{1}{2}$ يكون عدد الاتجاهات اثنين. إن قيمة m_I في أحدهما هي $+\frac{1}{2}$وفي الآخر $-\frac{1}{2}$ - يمكن حساب الزاوية θ التي يصنعها المتجه $\vec{S}$ مع $\vec{H}$ من العلاقة التالية:

$$\cos\theta = \frac{S_z}{|S|} = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}} \qquad (٤٩)$$

مثلاً في حالة $I = \frac{1}{2}$ يصنع $\vec{S}$ و $\vec{\mu}$ مع $\vec{H}$ زاويتين هما $\theta_1 = 54.74°$و $\theta_2 = 125.26°$. يبين الشكل (٦) وضعي المتجه $\vec{S}$ (أو $\vec{\mu}$) بالنسبة للحقل $\vec{H}$ في حالة $I = \frac{1}{2}$.

عندما تخضع نواة ذات عزم مغناطيسي $\vec{\mu}$ إلى حقل مغناطيسي خارجي فانها تكتسب طاقة قدرها $\vec{H}$. $\vec{\mu}$ - (أي تساوي إلى الجداء الداخلي للمتجهين $\vec{\mu}$ و $\vec{H}$). إذا كانت طاقة النواة في حالة عدم وجود حقل خارجي مساوية إلىE ، فإن طاقتها في حالة وجود الحقل الخارجي تصبح مساوية إلى:

$$\varepsilon = E - \vec{\mu} . \vec{H} = E - \mu_z . H \qquad (٥٠)$$

إن الجداء $\vec{H}$. $\vec{\mu}$ يساوي إلى $(\mu_z . H)$ حيث μ_z طول مركبة العزم المغناطيسي $\vec{\mu}$ على الحقل $\vec{H}$. يمكن حساب μ_z من العلاقتين (٤٦) و(٤٧). إذا قدرنا S_z بواحدة هي $\hbar$ نجد:

$$\mu_z = g_N . \beta_N . S_z = g_N . \beta_N . m_I \qquad (٥١)$$

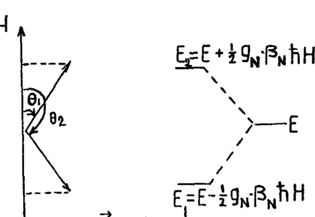
إذا عوضنا في (٥٠) نجد:

$$\varepsilon = E - m_I . g_N . \beta_N . H \qquad (٥٢)$$

يساوي عدد مستويات (قيم) طاقة النواة إلى عدد قيم m_I ، وهذا يساوي إلى $(2I + 1)$. هذا يعني أن مستوي طاقة النواة، E ، قبل وجود الحقل الخارجي ينشطر إلى $(2I + 1)$ مستوي بعد وجود الحقل المغناطيسي H. في حالة $I = \frac{1}{2}$، تكون $\left(m_I = -\frac{1}{2} , +\frac{1}{2}\right)$ وبالتالي يكون هناك مستويان لطاقة النواة هما:

$$\varepsilon_1 = E - \frac{1}{2} . g_N . \beta_N . H \quad , \left(m_I = \frac{1}{2}\right) \qquad (آ - ٥٣)$$

$$\varepsilon_2 = E + \frac{1}{2} . g_N . \beta_N . H \quad , \left(m_I = -\frac{1}{2}\right) \qquad (ب - ٥٣)$$



شكل(٦): الوضعان المسموح بهما للمتجه $\vec{S}$ (و $\vec{\mu}$)بالنسبة للحقل الخارجي $\vec{H}$ ، في الحالة $I = \frac{1}{2}$. في الوضع الأول($\theta_1 = 54.74°$) تكون طاقة النواة مساوية إلىε_1، وفي الوضع الثاني ($\theta_2 = 125.26°$) تكون طاقة النواة مساوية إلىε_2 . E هي طاقة النواة في حالة عدم وجود حقل خارجي.

يبين الشكل (٦) هذين المستويين المقابلين للاتجاهين θ_1 و θ_2 لمتجه العزم المغناطيسي $\vec{\mu}$. يجب أن نلاحظ هنا أن E مقدار سالب وأن $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$.

حتى تنتقل النوى الخاضعة إلى حقل مغناطيسي H من مستوي الطاقة ε_1 إلى المستوي ε_2 تحتاج إلى طاقة قدرها:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = g_N \cdot \beta_N \cdot H \qquad (٥٤)$$

يمكن أن تأتي هذه الطاقة من أمواج ذات تواتر مناسب، يحقق العلاقة التالية:

$$\Delta \varepsilon = h \upsilon = g_N \; \beta_N \; H \qquad (٥٥)$$

إذا حققت الأمواج هذه العلاقة يحصل امتصاص للطاقة ويقال أنه حصل

طنين (أو رنين)، لذلك يُدعى الشرط (٥٥) شرط الطنين. تنطبق العلاقة (٥٥) على الحالات التي يكون فيها $I = \frac{1}{2}$. إن معظم التطبيقات الكيميائية في دراسة طيوف NMR تتعلق بطيف الهيدروجين لذلك سنقصر الحديث فيما يلي على الحالات التي يكون فيها العدد الكوانتي I مساوياً إلى $\frac{1}{2}$.

الانزياح الكيميائي The chemical Shift:

يبدو من شرط حصول الطنين (العلاقة ٥٥) إن تواتر الطنين υ يتناسب مع الحقل H الذي تخضع له النواة:

$$\upsilon = \frac{g_N \cdot \beta_N}{h} H = \gamma_N H \qquad (٥٦)$$

حيث وضعنا $\gamma_N = g_N \cdot \beta_N / h$. تتعلق γ_N بطبيعة النواة المدروسة. إن الحقل المغناطيسي الذي تخضع له النواة في الواقع لا يساوي تماماً الحقل الخارجي وذلك لأن النواة تخضع أيضاً إلى تأثير الحقول المغناطيسية الناتجة عن حركات الالكترونات حولها والحقول الناتجة عن النوى المجاورة لها. فالحقل الفعلي الذي تخضع له نواة معينة هو محصلة الحقل الخارجي مع الحقول الداخلية التي تؤثر في النواة. أضف إلى ذلك أنه عندما يخضع مركب ما إلى حقل مغناطيسي خارجي تتأثر الكتروناته به. إذا كانت المدارات الجزيئية ممتلئة بالالكترونات أي إذا لم يكن في المركب الكترونات فردية يكون المركب ديا مغناطيسياً (أي ذا مغناطيسية عكسية)، وفي هذه الحالة تتغير اتجاهات المدارات وحركة الالكترونات تحت تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي بشكل تكون معه الحقول المغناطيسية الناتجة عن حركة الإلكترونات معاكسة للحقل الخارجي H. فالالكترونات هنا تقلل من شدة الحقل

المغناطيسي الذي تخضع له النواة داخل الجزيء، ويقال إن الالكترونات الزوجية (Paired)تحجب النواة مغناطيسياً. يتناسب مقدار الحجب المغناطيسي مع شدة الحقل الخارجي. ان الحقل الذي تخضع له النواة في هذه الحالة يكتب إذن على الشكل التالي:

$$H = H_0 (1 - \sigma) \qquad (٥٧)$$

حيث H_0 هي شدة الحقل الخارجي المطبق على الجزيء ، σ ثابتة الحجب المغناطيسي للالكترونات المحيطة بالنواة. تختلف قيمة σ باختلاف الجوار الالكتروني للنواة مما يجعل تواتر الطنين υ لنواة معينة يختلف باختلاف جوارها الالكتروني. يُدعى تغير تواتر الطنين υ باختلاف الجوار الالكتروني: الانزياح الكيميائي.

يقاس الانزياح الكيميائي بالفرق بين تواتر طنين النواة υ_s في المركب المدروس وتواتر طنين هذه النواة υ_r في مركب معياري. إن المركب المعياري من أجل البروتونات (نوى ذرات الهيدروجين) هو رباعي ميتيل سيلين $Si\ (CH_2)_4$، (أو TMS)، تستخدم مركبات معيارية أخرى من أجل النوى الأخرى.

يقاس الانزياح الكيميائي على سلّم يدعى: السلم دلتا (δ–scale) وهو يُعطى بالعلاقة التالية:

$$\delta = \frac{\upsilon_s - \upsilon_r}{\upsilon_r} \times 10^6 \qquad (٥٨)$$

حيث υ_s و υ_r هما على التوالي تواتر طنين النواة في المركب المدروس وفي المركب العياري. يتضح من هذا التعريف للمقدار δ ومن العلاقة (٥٦) إن δ لا

تتعلق بشدة الحقل المغناطيسي الخارجي. وبالفعل، إذا استخدمنا العلاقتين (٥٦) و (٥٧) يمكننا أن نكتب العلاقة (٥٨) على النحو التالي:

$$\delta = \left| \frac{(1-\sigma_s)-(1-\sigma_r)}{(1-\sigma_r)} \right| \times 10^6 = \frac{\sigma_r - \sigma_s}{1-\sigma_r} \times 10^6 \quad (٥٩)$$

مما يوضح أن δ تتعلق فقط بطبيعة النواة وطبيعة جوارها. نستنتج من العلاقة (٥٨) أيضاً أنه إذا كان الانزياح الكيميائي موجباً $(\delta > 0)$ يكون تواتر الطنين للنواة في المركب المدروس أكبر من تواتر الطنين في المركب المعياري $(\upsilon_s > \upsilon_r)$، وهذا يعني، استناداً إلى (٥٦) أن الحقل المغناطيسي الذي تخضع له النواة في المركب المدروس هو أكبر من الحقل الذي تخضع له في المركب المعياري. وبقول آخر: إن ثابتة الحجب هي أصغر في المركب المدروس منها في المركب المعياري.

التواتر السبيكترومتري:

إذا بدلنا υ_r في مقام العلاقة (٥٨) بما يساويها من(٥٦) نحصل على العلاقة التالية:

$$\delta = \frac{\upsilon_s - \upsilon_r}{\gamma_N \cdot H_r} \times 10^6 = \frac{\upsilon_s - \upsilon_r}{\gamma_N \cdot H_0 (1-\sigma_r)} \times 10^6$$

إن قيمة ثابتة الحجب σ_r صغيرة عادة بالمقارنة مع الواحد، لذلك يمكن اهمالها أمام الواحد في مقام العلاقة السابقة وكتابة:

$$\delta \cong \frac{\upsilon_s - \upsilon_r}{(\gamma_N \cdot H_0)} \times 10^6 \quad (٦٠)$$

يدعى المقدار $\gamma_N \cdot H_0$ التواتر السبيكترومتري، وهو يقدر عادة بالميغاهرتز

(أي $10^6 H_z$). يتعلق التواتر السبيكترومتري بالجهاز المستخدم، أي بالحقل الخارجي H_0 الذي يولده الجهاز، كما يتعلق بالثابتة γ_N الخاصة بطبيعة النواة المدروسة. يمكن اعتبار التواتر السبيكترومتري مساوياً إلى تواتر طنين النواة في المركب المعياري υ_r. (العلاقة ٥٦)

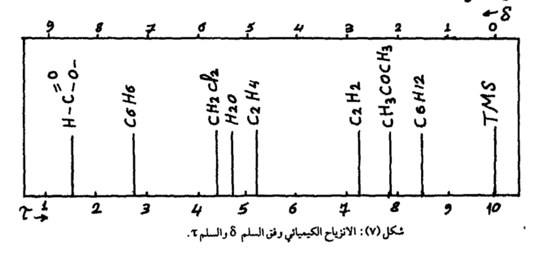
مثال: إذا كانت $\delta = 1$ فما هو مقدار الانزياح الكيميائي $(\upsilon_s - \upsilon_r)$ الخاص بالهيدروجين، بالنسبة للمركب المعياري TMS، علماً بأن التواتر السبيكرومتري للجهاز هو $500\ MH_z$؟

الجواب: نعوض في العلاقة (٦٠):

$$1 \cong \frac{\upsilon_s - \upsilon_r}{500 \times 10^6} \times 10^6$$

أي أن الانزياح يساوي: $\upsilon_s - \upsilon_r = 500 \times 1 = 500\ H_z$.

إن قيمة δ في معظم المركبات الكيميائية سالبة لذلك تمثل هذه القيم على محور يتجه بالاتجاه السالب وهي اتجاه الحقول المتناقصة(downfield) كما هو مبين على الشكل(٧).



شكل (٧): الانزياح الكيميائي وفق السلم δ والسلم τ.

يمكن الحصول على قيم موجبة للانزياح باستخدام سلّم آخر معروف باسم سلّم τ (تاو). ترتبط قيمة τ بـ δ وفق العلاقة التالية:

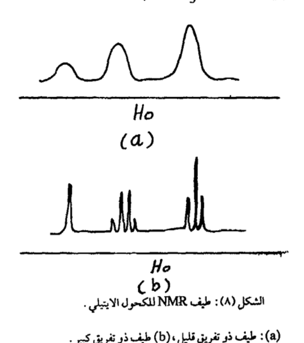
$$\tau = 10 - |\delta| \qquad (٦١)$$

إن τ في جميع المركبات المعروفة موجبة لأن قيمة τ في المركب المرجعي تساوي 10 (أي $\delta = 0$.) تدل القيمة الكبيرة لـ τ على حجب مغناطيسي كبير. يمكن الحصول على معلومات مفيدة عن جوارالهيدروجين المدروس وعن بنية المركب من قياس الانزياح الكيميائي ومن دراسة طيف NMR للمركب، وهذا ماسنحاول أيضاً ايضاحه بشكل موجز فيما يلي.

التأثير المتبادل بين السبينات:

يتأثر الانزياح الكيميائي، كما ذكرنا بطبيعة جوار النواة، أي بطبيعة الروابط الكيميائية والذرات المجاورة للنواة المدروسة. إذا نظرنا مثلاً في الكحول الايتيلي $CH_3\ CH_2\ OH$ نجد ثلاثة أنواع من البروتونات تتميز عن بعضها بجوارها. فهناك بروتون هيدروكسيلي $(O - H)$ وبروتونان متكافئان $(O - CH_2 -)$ وثلاثة بروتونات ميثيلية متكافئة $(C - CH_3 -)$. لكل نوع من أنواع هذه البروتونات انزياح كيميائي خاص به، لذلك يحتوي طيف الرنين المغناطيسي (NMR) لهذا المركب على ثلاثة مجموعات من الخطوط. إذا لم يكن التفريق بين الخطوط في المطياف المستخدم قوياً تظهر كل مجموعة من هذه المجموعات الثلاث على شكل خط طيفي واحد، كما هو مبين في الجزء a من الشكل (٨). يتعلق موضع الخط في الطيف الناتج بمقدار الانزياح الكيميائي. تتناسب شدة الامتصاص في الخط الطيفي مع عدد النوى من ذات النوع والتي نشأ عنها الخط. نشاهد مثلاً في الطيف

(a) من الشكل (٨) أن شدة الامتصاص (مساحة السطح تحت الخط الطيفي) في الخطوط الطيفية الثلاثة الخاصة بالكحول المثيلي تتناسب مع الأعداد ١ و٢ و٣. فالخط الطيفي الأقل شدة ينشأ عن البروتون الهيدروكسيلي، والخط الذي يليه ينشأ عن نواتي الهيدروجين في($- CH_2 -$)، بينما الخط الأخير، الأكثر شدة، ينشأ عن البروتونات الميثيلية الثلاثة ($- CH_3 -$).



الشكل (٨): طيف NMR للكحول الايتيلي.

(a): طيف ذو تفريق قليل، (b) طيف ذو تفريق كبير.

إذا نظرنا الآن في الطيف ذي التفريق الكبير المبيّن في الجزء (b) من الشكل (٨) نجد أن البروتون الهيدروكسيلي يشكل خطاً وحيداً (أحادية)، بينما يشكل البروتونات الايتيليان($- CH_2 -$) مجموعة تحوي أربعة خطوط (رباعية)، خطّان منها لهما شدة تساوي ثلاثة أضعاف شدة كل من الخطّين الآخرين. أما البروتونات الميثيلية($- CH_3 -$) فتشكل مجموعة تحوي ثلاثة خطوط (ثلاثية)

شدات الخطوط فيها تتناسب مع الأعداد (١، ٢، ١). نسمّي كل مجموعة من الخطوط: متعددة (multiplet). هناك إذن في طيف NMR للكحول الايثيلي ثلاث متعددات، أحادية ورباعية وثلاثية. تتميز المتعددة الواحدة بأن المسافات بين خطوطها (مقدرة بالهرتز H_z) مستقلة عن قيمة الحقل المغناطيسي الخارجي H_0 الذي يولده المطياف المستخدم في دراسة طيف NMR. تدعى المسافة بين خطّين متجاورين داخل المتعددة الواحدة: ثابتة الانشطار السبيني: (spin - spin - splitting constant) ويرمز بالحرف J. تقدر J عادة بالهرتز. تدعى J أيضاً ثابتة التزاوج السبيني (spin - spin - coupling constant).

يفسر الانشطار السبيني (أو التزاوج السبيني) الذي يؤدي إلى ظهور الخطوط في المتعددة على النحو التالي:

يتعلق مقدار تأثر نواة بمجموعة من النوى المجاورة لها بمحصلة سبينات هذه المجموعة. وفي حال وجود الحقل الخارجي H_0، يتعلق هذا التأثر بمركبة محصلة السبينات على اتجاه الحقل H_0. تعود المسألة إذن إلى معرفة مركبة محصلة السبينات (أو السبين المحصّل) على المحور المنطبق على H_0. تتعلق مركبة السبين المحصل على هذا المحور بالاتجاهات النسبية لسبينات النوى، ويحسب طول هذه المركبة استناداً إلى نظرية المساقط التي تنصّ على أن طول مركبة محصلة متجهات على محور يساوي المجموع الجبري لمركبات هذه المتجهات على هذا المحور. أضف إلى ذلك أن طول متجه السبين الحاصل لمجموعة من النوى يعطى دائماً بعلاقة من الشكل $\hbar\,.\,\sqrt{I\,(I+1)}$، حيث $\hbar = h / 2\pi$ و h ثابتة بلانك، و I عدد كوانتي يمكن أن يكون عدداً تاماً أو نصفياً. إن طول مركبة السبين الحاصل على المحور المنطبق على H_0 يساوي دائماً: $m_I\,\hbar$، حيث m_I عدد كوانتي يرتبط بالعدد

ويأخذ أحد القيم المحصورة بين I - و I + أي : $m_I = -I, -I+1, ..., +I$.
يمكن حساب قيمة m_I من معرفة التوجهات النسبية لمختلف النوى في المجموعة المدروسة، كما سيتضح ذلك من دراسة طيف الكحول الايتيلي.

للنظر على سبيل المثال، في الرباعية في طيف NMR للكحول الايتيلي. تنشأ هذه الرباعية عن تأثر كل من البروتونين في $—CH_2—$ بالبروتونات الميثيلية الثلاثة المجاورة ($—CH_3—$). تتوجه سبينات هذه البروتونات الثلاثة بالنسبة للحقل H_0 وفق عدة احتمالات كما هو مبين في الجدول التالي :

الجدول (٤) : التوجهات الممكنة لسبينات البرتونات في $—CH_3—$
وقيمة العدد الكوانتي m_I في كل حالة

عدد الحالات التي لها نفس m_I	مركبة السبين المحصل على H_0 (قيمة m_I)	التوجهات الممكنة
1	$+3/2$	↑↑↑
3	$+1/2$	↑↑↓ ↑↓↑ ↓↑↑
3	$-1/2$	↑↓↓ ↓↑↓ ↓↓↑
1	$-3/2$	↓↓↓

هناك أربعة قيم ممكنة للعدد m_I ، لذلك تظهر في متعددة البروتونات ($—CH_2—$) الخاضعة لتأثير الزمرة ($—CH_3—$) أربعة خطوط، كل منها يقابل قيمة لـ m_I . أما شدة الخط المقابل لقيمة معينة لـ m_I فتتناسب مع عدد

الحالات التي لها نفس قيمة m_I هذه (انظر في العمود الأخير من الجدول ٤). لهذا نرى أن شدات الخطوط في متعددة $(—CH_2—)$ الرباعية تتناسب مع الأعداد (1, 3, 3, 1) وهي نفس الأعداد في العمود الأخير في الجدول (٤).

للنظر الآن في متعددة $(—CH_3—)$. تخضع البروتونات المتكافئة في هذه الزمرة إلى تأثير البرونات الموجودة في المجموعة $(—CH_2—)$ المجاورة لها. لننظر اذن في التوجهات النسبية الممكنة للبروتونين في (CH_2). يبين الجدول (٥) مختلف الحالات الممكنة وقيم m_I المقابلة لها.

الجدول (٥): التوجهات الممكنة لسبينات البروتونات في $—CH_2—$ وقيمة m_I المقابلة لكل حالة

عدد الحالات التي لها نفس قيمة m_I	مركبة السبين المحصل على H_0 (قيمة m_I)	التوجهات الممكنة
1	+1	↑↑
2	0	↑↓ ↓↑
1	−1	↓↓

إن عدد قيم m_I الممكنة هو ثلاث قيم، لهذا تظهر في متعددة $(—CH_3—)$ الخاضعة إلى تأثير البروتونات في $(—CH_2—)$ ثلاثة خطوط. تتناسب شدات هذه الخطوط مع الأعداد (1, 2, 1) وهي أعداد الحالات التي لها قيم متساوية لـ m_I والواردة في العمود الأخير في الجدول (٥). نذكر أخيراً أنه الهيدروجين

الهيدروكسيلي يؤدي إلى تشكل أحادية فقط وهذا يعني أن لا يتأثر بالهيدروجينات الأخرى في جزيء الكحول الايتيلي.

قواعد مبسطة :

يمكن أن نستنتج مما سبق بعض القواعد البسيطة التي تساعد في دراسة وتفسير طيوف NMR للمركبات الكيميائية.

إذا تأثر طيف NMR لنواة (أو نوى متكافئة) بذرات مجموعة مجاورة، فإن عدد الخطوط التي تنشأ عن هذا التأثر يساوي (N + 1) خطاً، حيث N هي عدد النوى المتماثلة في المجموعة المؤثرةوبفرض أن سبين كل نواة في المجموعة هو سبين نصفي $\left(I = \frac{1}{2}\right)$. تتناسب شدات الخطوط في المتعددة الناتجة مع أعداد الحالات الكوانتية للمجموعة المؤشرة التي لها نفس قيم m_I.

يمكن معرفة هذه الأعداد باستخدام مثلث باسكال الموضح على الشكل (٩)

عدد الذرات في المجموعة المؤثرة (N)	عدد الخطوط في المتعددة الناتجة ونسب شداتها
0	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1

الشكل (٩): مثلث باسكال

يبين هذا الجدول في كل سطر أفقي منه أعداد الحالات الكوانتية التي لها قيم متساوية لـ m_I، المقابلة لكل قيمة لـ N، مثلا إذا كان عدد النوى في المجموعة المؤثرة 2 ($N = 2$)، نجد أن السطر الأفقي المقابل إلى $N = 2$ في الجدول يحوي ثلاثة قيم: 1، 2، 1. أي أن هذه المجموعة المؤثرة تؤدي إلى نشوء متعددة ثلاثية شدات الخطوط فيها تتناسب مع الأعداد (1, 2, 1).

يمكن انشاء مثلث باسكال عن طريق نشر ثنائية الحد $(a + b)^N$. إن الأمثال في النشر الناتج هي الأرقام في السطر الأفقي المقابل لقيمة N في المثلث. نلاحظ من جهة أخرى أن كل رقم في المثلث يساوي مجموع الرقمين المجاورين له في السطر الذي يأتي فوقه مباشرة (انظر في الخطوط المنقطة في المثلث).

ملاحظات عامة:

تتعلق قيمة ثابتة الانشطار السبيني J (أي المسافة بين خطّين متتالين في المتعددة) الناتج عن التأثير المتبادل بين نواتين، a و b مثلاً بالبعد بين هاتين النواتين وطبيعة الروابط الكيميائية الفاصلة بينهما. فإذا كانت النواتان a و b مفصولتين إحداهما عن الأخرى بـ N رابطة كيميائية، يرمز إلى ثابتة الانشطار السبيني الخاص بهما بالرمز $^{N}J_{ab}$. مثلاً، إن $^{1}J_{CH}$ هي ثابتة الانشطار السبيني أو ثابتة التزاوج السبيني لبروتون ونواة كربون ^{13}C ترتبطان مع بعضهما مباشرة برابطة كيميائية. أما $^{2}J_{CH}$ فهي ثابتة الانشطار لبروتون ونواة ^{13}C يوجد بينهما رابطتان كما في $\left(^{13}C—C—H\right)$. تصغر قيمة $^{N}J_{ab}$ عادة كلما كبر عدد الروابط الكيميائية بين النواتين a و b. تتعلق قيمة $^{N}J_{ab}$ أيضاً بالشكل الهندسي للمركب، أي بالزوايا بين الروابط وأطوالها. تكون قيمة $^{N}J_{ab}$ صغيرة بين البروتونات المرتبطة

بذرات بعيدة عن بعضها البعض أو المفصولة عن بعضها بأكثر من ثلاث روابط تكافؤية ماعدا في المركبات المترافقة كالهيدروكربونات المترافقة، حيث يمتد التأثير عبر الروابط اللامتمركزة.

البنية العامة للمتعددة:

ذكرنا أن تأثير مجموعة من النوى عددها N على طيف الرنين المغناطيسي لنواة مجاورة (أو مجموعة من النوى المجاورة المتكافئة) يتعلق بالسبين المحصل للمجموعة المؤثرة وباتجاهه بالنسبة للحقل الخارجي H_0. إذا كان العدد الكوانتي السبيني الخاص بكل نواة من النوى في المجموعة المؤثرة هو I فإن عدد الخطوط الطيفية التي تظهر في طيف النواة المتأثرة يكون مساوياً لـ $(2 N I + 1)$. فإذا كان $I = \frac{1}{2}$ (كما في حالة الهيدروجين) يكون عدد الخطوط هو $(N + 1)$ كما ذكرنا سابقاً.

مثال : يوجد في جزيء الأمونيا NH_3 ثلاثة بروتونات متكافئة يتأثر طيفها بنواة البيتروجين N. إن قيمة I في النيتروجين تساوي $I = 1$، لذلك فإن عدد الخطوط في متعددة البروتونات يساوي: $2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$ والمتعددة الناتجة هي ثلاثية.

أسئلة وتمارين على الفصل الثاني عشر

١ - اكتب معادلة الموجة (معادلة شرودنغر) للدوار الصلب في الاحداثيات القطبية.

٢ - بيّن المراحل الرئيسية المتبعة في حل معادلة الموجة للدوار الصلب، وماهي العلاقة التي تعطي مستويات طاقة الدوار الصلب؟

٣ - بيّن ماهي العلاقة بين طاقة الدوار الصلب وعزم دورانه الزاوى؟

٤ - استنتج العلاقة التي تعطي فرق التواتر بين خطين متتاليين في الطيف الدوراني لدوار صلب.

٥ - اشرح ماهي قواعد الانتقاء في الدوار الصلب، ثم اشرح العوامل التي تؤثر في شدة الخطوط الطيفية في طيف الدوار الصلب.

٦ - اشرح كيف يتشكل الفرع R والفرع P في الطيف الاهتزازي - الدوراني. هل المسافات بين الخطوط الطيفية في الفرعين R و P متساوية؟ ولماذا؟

٧ - اذكر ماهو الفرق بين طاقة انفصام الرابطة، D_0، في جزيء الذرة وطاقة الرابطة (D_e)؟

٨ - اشرح كيف يمكن حساب D_0 و D_e بشكل تقريبي استناداً إلى قياس ثابتة اللاتوافقية والتواتر الأساسي في مركب ثنائي الذرة؟

٩ - ماهي العلاقة التي تعطي العزم المغناطيسي لنواة بتابعية سبينها $\vec{S}$، وماهو عدد الأوضاع التي يمكن أن يأخذها متجه العزم المغناطيسي للنواة في حالة

وجود حقل مغناطيسي خارجي؟

١٠ - ماهي القواعد التي تحدد فيما إذا كان للنواة عزم مغناطيسي أم لا؟ هل للنوى التالية عزوم مغناطيسية:

$^{32}S,\ ^{19}F,\ ^{14}N,\ ^{17}O,\ ^{16}O,\ ^{12}C$.

١١ - في حالة كون العدد المغناطيسي I مساوياً إلى $\frac{1}{2}$، ماهو شرط حدوث الطنين في طيف NMR ؟

١٢ - اشرح ماهو الانزياح الكيميائي وماهو سببه؟

١٣ - ماهو الفرق بين السلم δ والسلم τ في الانزياح الكيميائي؟

١٤ - اشرح سبب وجود خطوط طيفية في المتعددة الواحدة (Multiplet) ؟

تمارين:

١ - يعرف عزم القصور الذاتي لجزئ بالعلاقة التالية:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

حيث m_i كتلة الذرة i في الجزئ ، و r_i بعدها عن مركز ثقل الجزئ. استنتج من ذلك أن عزم القصور الذاتي لجزئ ثنائي الذرة يساوي إلى $I = \mu r^2$ حيث μ الكتلة المختزلة و r البعد بين الذرتين.

٢ - احسب قيمة عزم القصور الذاتي لـ $H\,Cl^{35}$ علماً بأن طول الرابطة r يساوي 1.30 A° ثم احسب قيمة الثابتة الدورانية B (بـ cm^{-1})، ثابتة بلانك تساوي: 6.626×10^{-27} erg. s. وسرعة الضوء c تساوي 2.9979×10^{10} cm. s^{-1} . عدد أفوكادرو = 6.022×10^{23}/ mol. .

٣ - ارسم منحني تغيرات (N_J / N_0) بدلالة العدد الكوانتي الدوراني J لمركب $H\,Cl^{35}$ بفرض أنه دوار صلب. (استعن بالتمرين السابق)، درجة الحرارة 25° مئوية وثابتة بولتزمان K تساوي إلى 1.38×10^{-16} erg. K^{-1} (انتبه إلى الواحدات المستخدمة).

٤ - يبين الجدول التالي بعض الانتقالات الدورانية في $H\,Cl^{35}$. استنتج من ذلك قيمة الثابتة B وقارنها مع القيمة المحسوبة في التمرين٢. استنتج طول الرابطة r من الطيف المذكور في الجدول.

تواتر الخط الطيفي (cm^{-1})	الانتقال $J \rightarrow J + 1$
83.03	$3 \rightarrow 4$
103.62	$4 \rightarrow 5$
124.30	$5 \rightarrow 6$
145.03	$6 \rightarrow 7$
165.51	$7 \rightarrow 8$
185.86	$8 \rightarrow 9$
206.38	$9 \rightarrow 10$

٥ - انشر تابع مورس بسلسلة ماك لوران حول $q = 0$. اعتبر أمثال q^2 في النشر مساوياً الـ $\frac{1}{2}K$ (K ثابتة القوة)

استنتج من ذلك العلاقة بين الوسيط a في (تابع مورس) وبين ثابتة القوة K.

٦ - بين ماهو الشكل المحتمل لطيف NMR للمركب:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

Physical constants

Constant	Symbol	Value	Units (SI)	Units (c. g. s.)
Speed of light in vacuum	c	2.998 ×	$10^{8} m s^{-1}$	10^{10} cm.s^{-1}
Electronic charge	-e	-1.602	10^{-19} C	10^{-20} e.m.u.
		- 4.803		10^{-10} e.s.u.
Electron rest mass	m_e	9.110	10^{-31} Kg	10^{-28} g
Proton rest mass	m_p	1.673	10^{-27} Kg	10^{-24} g
Planck's constant	h	6.626	10^{-34} Js	10^{-27} erg.s.
	$\hbar = h / 2\pi$	1.055	10^{-34} Js	10^{-27} erg. s
Bohr radius	a_0	5.292	10^{-11} m	10^{-9} cm
Poltzmann's constant	k	1.381	10^{-23} J K^{-1}	10^{-16} erg. K^{-1}
Avogadro's number	N_A	6.022	10^{23} mol^{-1}	10^{23} mol^{-1}
Permittivity of free space	e_0	8.854	10^{-12} F m^{-1}	

Other common units:

Length: Angström, Â = 10^{-10} m

Energy: Electron volt, 1 eV = 1.602 × 10^{-19} J

Calorie, 1 cal = 4.184 J

Energy per mole: 1 eV per molecule is equivalent to 96.49 KJ. mol^{-1}

kT at 300 K is equivalent to 2.494 kJ mol^{-1}

Wavenumber (reciprocal wavelength): 1 eV is equivalent to 8066 cm^{-1} based upon $E = hc / \lambda$

Dipole moment: debye = 10^{-18} e.s.u.Cm = 3.334 x 10^{-30} Cm

Atomic units

This system of units is chosen to avoid cluttering the quantum-mechanical equations with fundamental constants. It is based upon the choice $\hbar = m_e = e = 1$. The principal quantities of interest in this system are:

Unit of length: Bohr radius, $a_0 = 5.292 \times 10^{-11}$ m = 0.529 2 Å

Unit of energy ; the hartree, E_H = 27.21 eV, which is equivalent to 2 626 k J mol^{-1}

مراجع

١ - مبادئ الكيمياء الكوانتية، د. عصام جانو - جامعة تشرين - سوريا (١٩٨١).

٢ - الكيمياء الكوانتية. د. محمود بحبوح - جامعة حلب - سوريا (١٩٨٢)

3. Contemporary Quantum Chemistry, An Introduction. J. Goodisman; Plenum Press, "1977".

4. Quantum Mechanics In Chemistry. M.W. Hanna; The Benjamin Cummings Publishing Co. "1981".

5. Quantum Mechanics. A. Messiah; John Wiley and Sons "1961".

6. Quantum Chemistry. H. Eyring. J. Walter, and G. E. Kimball; John Wiley and Sons, "1949".

7. Mathematics for Quantum Chemistry. J. M. Anderson; Benjamin Inc. "1966".

8. Introduction to Quantum Chemistry. J. M. Anderson; Benjamin Inc. "1969".

9. The Chemical Bond. J. N. Murrell, S.F.A. Kettle, and J.M. Tedder; John Wiley and Sons "1978".

10. Introduction to Molecular Spectroscopy. G.M. Barrow; McGraw - Hill "1962".

11. Spectra of Diatomic Molecules. G. Herzberg; D. Van Nostrand Comp. "1950".

12. Infrared and Raman Spectra. G. Herzberg; D. Van Nostrand Comp. "1945".

13. Molecular Vibrations. E.B. Wilson, J.C. Decius, and P.C. Cross; McGraw - Hill Comp. "1955".

14. The Infrared Spectra f Complex Molecules. L.J. Bellamy; John Wiley and Sons "1954".

15. Molecular spectoscopy. I.N.Levinei John wiley and Sons. "1975"

16. Introduction to Magnetic Resonance A. carrington, and A.D. Mclachlan, Harper and Row "1977"

17. Applications of N M R Spectoscopy to Organic Chemistry. L.M. Jackman, Pergman press "1959"

18. Chemical Applications of Croup theory F. A. Cotton, Interscience publishers "1963"

19. Group theory and Quantum mechanics M. Tinkhami Megraw- Hill camp. "1964".

الفهرس

تطلب جميع منشوراتنا من

الشركة المتحدة للتوزيع

بيروت - شارع سوريا - بناية صمدي وصالحة

هاتف: ٣١٩٠٣٩ - ٢٩٥٥٠١ - ص.ب: ٧٤٦٠ - برقياً: بيوشران



سورية - دمشق - شارع مسلم البارودي - بناء خولي وصلاحي رقم ٣٧

هاتف - ٢١٢٧٧٣ - ٢٢٦٤٤٢ - ص.ب ١١٧٢١ - برقياً: بيوشران - تلكس ٤١١٥٢٩ [illegible]



